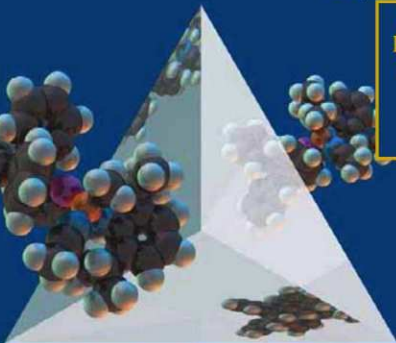
QUÍMICA

A CIÊNCIA CENTRAL

9ª edição

ARQUIVO REGULADO
Todos capítulos
+
respostas
+
apêndices

Brown LeMay Bursten

PEARSON
Prentice Hall ®

Prefácio

Para o professor

Filosofia

Na evolução deste livro, determinados objetivos guiaram nossos esforços.

O primeiro objetivo está relacionado ao fato de que um livro deve mostrar aos estudantes a importância da química em suas principais áreas de estudo, bem como em seu cotidiano. Achamos que os estudantes ficam mais entusiasmados em aprender química quando vêem a importância da disciplina em seus próprios objetivos e interesses. Com isso em mente, incluímos aplicações interessantes e significativas da química. Ao mesmo tempo, o livro fornece a base da química moderna que os estudantes precisam para atender aos seus interesses profissionais e, quando for o caso, se preparar para cursos de química mais avançados.

O segundo objetivo: queremos que os estudantes vejam não apenas que a química fornece a base para muito do que acontece no mundo, mas também que ela é uma ciência vital, em contínuo desenvolvimento. Assim, mantivemos o livro atualizado em termos de novos conceitos e aplicações e tentamos transmitir o entusiasmo da área.

O terceiro objetivo está ligado ao fato de que sentimos que, se o livro tem como meta apoiar efetivamente o professor, ele deve ser dirigido aos estudantes. Assim, procuramos manter o texto claro e interessante, bastante ilustrado. Além disso, fornecemos inúmeros elementos de auxílio para os estudantes, entre eles descrições de estratégias de resolução de problemas cuidadosamente alocadas. Em conjunto, temos mais de cem anos de experiência como professores. Esperamos que isso esteja evidente na escolha dos exemplos.

Organização

Nesta edição, os primeiros cinco capítulos oferecem uma visão bastante macroscópica e fenomenológica da química. Os conceitos básicos abordados — como nomenclatura, estequiometria e termoquímica — fornecem os fundamentos necessários para muitos experimentos de laboratório normalmente realizados em química geral. Achamos que uma introdução antecipada da termoquímica é importante porque muitos entendimentos dos processos químicos são baseados nas considerações de variação de energia. A termoquímica também é relevante quando abordamos as entalpias de ligação.

Os quatro capítulos seguintes (capítulos 6 a 9) tratam de estrutura eletrônica e ligação. O foco muda, então, para o próximo nível de organização da matéria: estados da matéria (capítulos 10 e 11) e soluções (Capítulo 13). Esta parte também possui um capítulo de aplicações na química dos materiais modernos (Capítulo 12), que se baseia no entendimento dos estudantes sobre ligação química e interações intermoleculares.

Os sete capítulos seguintes examinam os fatores que determinam a velocidade e a extensão das reações químicas: cinética (Capítulo 14), equilíbrios (capítulos 15 a 17), termodinâmica (Capítulo 19) e eletroquímica (Capítulo 20). Nesta parte também está incluso um capítulo sobre química ambiental (Capítulo 18), no qual os conceitos desenvolvidos nos capítulos anteriores são aplicados em um debate sobre a atmosfera e a hidrosfera.

Após uma discussão sobre química nuclear (Capítulo 21), vêem os quatro capítulos finais, que examinam a química dos não-metais, a química dos metais, a química orgânica e a bioquímica (capítulos 22 a 25). Estes capítulos estão desenvolvidos de maneira paralela e podem ser abordados em qualquer ordem.

Nossa seqüência de capítulos segue uma organização de certa maneira padrão, mas sabemos que nem todos os professores ensinam os tópicos exatamente na ordem em que escolhemos. Assim, asseguramos que os professores possam fazer variações na seqüência de ensino sem prejuízo da compreensão dos estudantes. Em particular, muitos professores preferem abordar gases (Capítulo 10) após estequiometria ou termoquímica, em vez de juntamente com estados da matéria. O capítulo sobre gases foi escrito de modo a permitir essa variação *sem* interrupção no fluxo do material. É possível também discutir o balanceamento de equações redox (seções 20.1 e 20.2) antecipadamente, após a introdução das reações redox na Seção 4.4. Há ainda professores que preferem abordar química orgânica (Capítulo 25) logo após ligações (Capítulo 9); com exceção da estereoquímica, introduzida na Seção 24.3, essa mudança também não acarreta nenhum problema.

Tentamos sempre iniciar os estudantes na química orgânica e na química inorgânica descritivas integrando exemplos por todo o livro. Você encontrará exemplos pertinentes e relevantes da química 'real' em todos os capítulos, como meio de ilustrar os princípios e as aplicações. Alguns capítulos, naturalmente, abordam de maneira mais direta as propriedades dos elementos e seus compostos, em especial os capítulos 4, 7, 12, 18 e 22 a 25. Incorporamos também química orgânica e química inorgânica descritivas nos exercícios de final de capítulo.

Mudanças nesta edição

Nosso principal objetivo na nona edição foi reforçar um livro já forte e, ao mesmo tempo, manter seu estilo eficiente. Os pontos fortes tradicionais de *Química: a ciência central* incluem clareza, exatidão e aceitação científicas, exercícios de final de capítulo relevantes e consistência no nível de abrangência. Ao fazer as mudanças desta edição, levamos em consideração os comentários recebidos de professores e estudantes que utilizaram a edição anterior. Os estudantes gostam da linguagem acessível do livro, e preservamos esse estilo na nona edição. As seções que pareciam mais difíceis para eles foram, em muitos casos, reescritas e intensificadas com melhores ilustrações. Para tornar o livro mais fácil de ser usado pelos estudantes, buscamos uma diagramação ainda mais aberta e limpa.

Também continuamos a intensificar as ilustrações a fim de transmitir melhor a beleza e os conceitos da química para os estudantes. O maior uso de ilustrações moleculares geradas em computador fornece aos estudantes uma noção mais aprofundada da arquitetura molecular por meio de representações de esfera e palito e de preenchimento de espaço das moléculas. Além disso, adicionamos mapas de distribuição de cargas em casos selecionados, nos quais acreditamos que eles possam contribuir para o entendimento dos estudantes. Continuamos ainda a dar ênfase às representações tridimensionais nas nossas ilustrações. Nosso objetivo permanece sendo o uso de cores e fotos para enfatizar pontos importantes, focar a atenção do aluno e dar ao livro uma aparência despojada e convidativa.

Enfatizamos o aprendizado orientado ao conceito por todo o livro. Uma nova característica presente nesta edição é a seção "O que está por vir" na abertura de cada capítulo. Essa seção oferece aos estudantes uma breve visão das principais idéias e relações que o capítulo abordará. Esperamos que, com isso, os estudantes iniciem o estudo dos capítulos com mais confiança, por terem uma noção da direção que seus estudos tomarão. Os *elos de conceito* ( ) continuam a fornecer referências cruzadas, fáceis de serem visualizadas, para materiais pertinentes abordados anteriormente. A seção "Estratégias na química", que ajuda os estudantes na resolução de problemas e os faz 'pensar como químicos', permanece como uma importante característica. Adicionamos mais questões conceituais aos exercícios de final de capítulo. Os exercícios cumulativos, que dão aos estudantes a oportunidade de resolver problemas mais desafiadores, integrando os conceitos do capítulo com os tratados em capítulos anteriores, também cresceram em número.

O livro está bastante atualizado. Referências a acontecimentos recentes ajudam os estudantes a relacionar seus estudos de química com suas experiências de vida cotidianas. Novos ensaios nas bem recebidas seções "A química no trabalho" e "A química e a vida" enfatizam os acontecimentos mundiais, as descobertas científicas e os avanços médicos que se sucederam desde a publicação da oitava edição. Mantivemos nosso foco nos aspectos positivos da química, sem deixar de lado os problemas que podem surgir em um mundo tecnológico em crescimento. Nosso objetivo é ajudar os estudantes a compreender a perspectiva do mundo real da química e o modo como a química afeta sua vida.

Você também verá que:

- Revisamos os exercícios de final de capítulo, com foco especial nos exercícios cuja numeração está em preto.
- Conduzimos a estratégia de resolução de problemas em etapas — Análise, Planejamento, Resolução e Conferência — na maioria dos exercícios 'Como fazer' do livro, a fim de fornecermos um guia adicional na resolução de problemas.
- Adicionamos estratégias de resolução de problemas em 'Como fazer' selecionados, que realçam os cálculos matemáticos para ensinar aos estudantes como realizá-los melhor.
- Revimos e revisamos todos os capítulos com base nas sugestões de revisores e usuários. Por exemplo:
  - Adicionamos uma breve introdução à química orgânica no Capítulo 2.
  - Melhoramos a apresentação da primeira lei da termodinâmica no Capítulo 5.
  - Expandimos a abordagem de supercondutividade no Capítulo 12.
  - Revisamos o tratamento introdutório de equilíbrio, eliminando a distinção artificial entre constantes de equilíbrio nos gases e na fase aquosa.
  - Melhoramos o tratamento de compostos de coordenação no Capítulo 24.

Para o estudante

A nona edição de *Química: a ciência central* foi escrita para iniciá-lo na química moderna. Nesses muitos anos que praticamos a química, descobrimos que ela é um desafio intelectual estimulante e uma porção extraordinariamente rica e variada de nossa herança cultural. Esperamos que, à medida que avance em seus estudos, você compartilhe conosco desse entusiasmo. Esperamos também que você perceba a importância da química no seu dia-a-dia. Como autores, somos verdadeiramente encarregados por seu professor a ajudá-lo a aprender química. Com base nos comentários dos estudantes e dos professores que usaram este livro nas edições anteriores, acreditamos que fizemos um bom trabalho. Naturalmente, esperamos que o livro continue a evoluir em suas edições futuras. Convidamos você a escrever para nós, nos dizendo o que acha do livro, de forma que saibamos onde podemos contribuir mais. Gostaríamos de saber também de quaisquer pontos fracos, de modo que possamos melhorar ainda mais o livro em edições subseqüentes. Nossos endereços são fornecidos no final do prefácio.

Conselhos para aprender e estudar química

Aprender química exige tanto a assimilação de muitos conceitos novos quanto o desenvolvimento de habilidades analíticas. Neste livro, fornecemos a você numerosas ferramentas para ajudá-lo a ter sucesso em ambos os casos.

À medida que prosseguir em seu curso de química, você deve desenvolver bons hábitos de estudo para ajudá-lo no processo de aprendizado. Oferecemos as dicas a seguir para que tenha sucesso em seu estudo em química:

Não fique para trás! No seu curso de química, novos tópicos serão baseados em materiais já apresentados. Se você não se mantiver em dia com a leitura e a resolução de problemas, achará muito mais difícil acompanhar as aulas e as abordagens dos tópicos atuais. Simplesmente se preparar na véspera das provas tem se mostrado uma maneira ineficiente para estudar qualquer assunto, inclusive química.

Foque seu estudo! A quantidade de informações que você vai receber em seu curso de química pode parecer algumas vezes excessiva. É essencial reconhecer os conceitos e as habilidades particularmente importantes. Ouça atentamente as orientações e as ênfases fornecidas pelos seus professores. Preste atenção às habilidades reforçadas nos ´Como fazer´. Observe as sentenças em itálico no decorrer do livro e estude os conceitos apresentados no resumo dos capítulos.

Mantenha boas notas de aula. Suas notas de aula lhe fornecerão registros claros e concisos do que seu professor considera importante. Use suas notas de aula em conjunto com este livro — essa é a melhor maneira de determinar qual material estudar.

Leia rapidamente os tópicos do livro antes de eles serem discutidos em aula. Ler um tópico antes da aula tornará mais fácil para você tomar boas notas. Primeiro, leia a introdução e o resumo. Em seguida, leia rapidamente todo o capítulo, pulando os 'Como fazer' e as seções suplementares. Preste atenção no título das seções e subseções, que dão a você uma idéia do objetivo dos tópicos. Tente evitar pensar que você deve aprender e entender de uma vez só.

Depois da aula, leia cuidadosamente os tópicos discutidos. Você provavelmente precisará ler o material determinado mais de uma vez para dominá-lo. À medida que você for lendo esse material, preste atenção nos conceitos apresentados e nas aplicações desses conceitos nos exercícios 'Como fazer'. Assim que achar que entendeu o 'Como fazer', resolva o exercício 'Pratique' que o acompanha. No decorrer do livro, você encontrará exercícios 'Como fazer especial'. Esses exercícios são desenvolvidos para ajudá-lo a ver como os conceitos e os métodos aprendidos nos capítulos anteriores podem ser unidos a materiais recentemente aprendidos.

Aprenda a linguagem da química. Ao estudar química, você encontrará muitas palavras novas. É importante prestar atenção nessas palavras e saber seu significado ou a entidade à qual elas se referem. Saber identificar substâncias químicas a partir de seu nome é uma habilidade importante, que pode ajudá-lo a não cometer erros nas provas.

Esforce-se em todos os exercícios de final de capítulo. Resolver os exercícios selecionados por seu professor oferece a prática necessária para relembrar e usar as idéias essenciais do capítulo. Você não pode aprender simplesmente pela observação — deve ser um participante. Se ficar enroscado em um exercício, procure a ajuda de seu professor, de seu monitor ou de um outro estudante. Gastar mais de 20 minutos em um único exercício raramente é eficiente, a menos que você saiba que ele é de fato desafiador.

Faça uso do site. Algumas coisas são mais fáceis de aprender pela descoberta, ao passo que outras são mais bem demonstradas em três dimensões. Use o Companion Website deste livro e passe boa parte de seu tempo em contato com a química.

Em resumo, é preciso trabalhar duro, estudar de maneira eficiente e usar as ferramentas disponíveis para você, entre elas este livro. Queremos ajudá-lo a aprender mais sobre o mundo da química e a compreender por que ela é a *ciência central*.

Materiais adicionais

No Companion Website deste livro (www.prenhall.com/brown_br), professores e estudantes têm acesso a diversos materiais adicionais que facilitam tanto a exposição das aulas como o processo de aprendizado.

Para os professores

- Manual de soluções em inglês.
- Transparências em PowerPoint.

As transparências e o manual de soluções são protegidos por senha. Para ter acesso a eles, o professor que adota o livro deve entrar em contato com seu representante Pearson ou enviar um e-mail para universitarios@pearsoned.com.

Para os estudantes

- Exercícios autocorrigíveis.
- Inúmeros exercícios em inglês, divididos por capítulos para facilitar o aprendizado.
- Diversos recursos visuais, que incluem filmes, modelos 3D, atividades, animações e visualização de moléculas.
- Todos os apêndices referenciados no livro, bem como um glossário e as respostas dos exercícios selecionados do livro-texto.

Agradecimentos

A forma final deste livro é fruto da ajuda e do trabalho de muitas pessoas. Vários colegas nos ajudaram imensamente, compartilhando suas visões, revisando nossos esforços iniciais e fornecendo sugestões para melhorar o livro. Gostaríamos de agradecer especialmente aos seguintes colaboradores:

Revisores da nona edição

John Arnold	University of California, Berkeley	John M. Halpin	New York University
Merrill Blackman (Col.)	US Military Academy	Robin Horner	Fayetteville Tech Community College
Daeg Scott Brenner	Clark University	Roger K. House	Moraine Valley College
Gregory Alan Brewer	Catholic University of America	William Jensen	South Dakota State University
Gary Buckley	Cameron University	Siam Kahmis	University of Pittsburgh
Gene O. Carlisle	Texas A&M University	John W. Kenney	Eastern New Mexico University
Dana Chatellier	University of Delaware	George P. Kreishman	University of Cincinnati
William Cleaver	University of Vermont	Paul Kreiss	Anne Arundel Community College
Elzbieta Cook	University of Calgary	David Lehmpuhl	University of Southern Colorado
Dwaine Davis	Forsyth Tech Community College	Gary L. Lyon	Louisiana State University
Angel C. deDios	Georgetown University	Albert H. Martin	Moravian College
John Farrar	University of St. Francis	William A. Meena	Rock Valley College
Clark L. Fields	University of Northern Colorado	Massoud Miri	Rochester Institute of Technology
Jan M. Fleischner	The College of New Jersey	Eric Miller	San Juan College
Peter Gold	Perm State University	Mohammad Moharerrzadeh	Bowie State University
Michael Greenlief	University of Missouri	Kathleen E. Murphy	Daemen College
Robert T. Paine Albert Payton	University of New Mexico	University of NE at Omaha	Troy D. Wood
Kim Percell	Broward C. C	Richard S. Treptow	David Zax
Nancy Peterson	Cape Fear Community College	Claudia Turro	Chicago State University
James P. Schneider	North Central College	Maria Vogt	The Ohio State University
Eugene Stevens	Portland Community College	Sarah West	Bloomfield College
James Symes	Binghamton University	Linda M. Wilkes	University of Notre Dame
Edmund Tisko	Cosumnes River College	Darren L. Williams	University of Southern Colorado

Revisores da consistência da nona edição

Ninth Edition Accuracy Checkers	Snow College	Robert Paine	Rochester Institute of Technology
Boyd Beck	Rochester Institute of Technology	Christopher J. Peoples	University of Tulsa
B. Edward Cain	Indiana University of Pennsylvania	Jimmy R. Rogers	University of Texas at Arlington
Thomas Edgar Crumm	Georgetown University	Iwao Teraoka	Polytechnic University
Angel deDios	Southwest Texas State University	Richard Treptow	Chicago State University
David Easter	Duquesne University	Maria Vogt	Bloomfield College
Jeffrey Madura	Think Quest, Inc.		
Hilary L. Maybaum			

Agradecimentos especiais para aqueles que forneceram informações e comentários valiosos para os autores e/ou para a editora

James Birk	Arizona State University	Roger DeKock	Calvin College
Rik Blumenthal	Auburn University	Friedrich Koknat	Youngstown State University
Daniel T. Haworth	Marquette University	Thomas R. Webb	Auburn University

Revisores da edição anterior

John J. Alexander	University of Cincinnati	Donald E. Linn, Jr.	Indiana University-Purdue University Indianapolis
Robert Allendoerfer	SUNY-Buffalo	David Lippmann	Southwest Texas State
Boyd R. Beck	Snow College	Ramon Lopez de la Vega	Florida International University
James A. Boiani	College at Geneseo-SUNY	Preston J. MacDougall	Middle Tennessee State University
Kevin L. Bray	Washington State University	Asoka Marasinghe	Moorhead State University
Edward Brown	Lee University	Earl L. Mark	ITT Technical Institute
Donald L. Campbell	University of Wisconsin-Eau Claire	William A. Meena	Rock Valley College
Stanton Ching	Connecticut College	Gordon Miller	Iowa State University
Robert D. Cloney	Fordham University	Massoud (Matt) Miri	Rochester Institute of Technology
Edward Werner Cook	Tunxis Community Technical College	Kathleen E. Murphy	Daemon College
John M. DeKorte	Glendale Community College	Ross Nord	Eastern Michigan University
Roger Frampton	Tidewater Community College	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Joe Franek	University of Minnesota	Mary Jane Patterson	Brazosport College
John I. Gelder	Oklahoma State University	Robert C. Pfaff	Saint Joseph's College
Thomas J. Greenbowe	Iowa State University	Jeffrey A. Rahn	Eastern Washington University
Eric P. Grimsrud	Montana State University	Mark G. Rockley	Oklahoma State University
Marie Hankins	University of Southern Indiana	Jimmy Rogers	University of Texas, Arlington
Robert M. Hanson	St. Olaf College	James E. Russo	Whitman College
Gary G. Hoffman	Florida International University	Michael J. Sanger	University of Northern Iowa
Robin Horner	Fayetteville Tech Community College	Jerry L. Sarquis	Miami University
Donald Kleinfelter	University of Tennessee-Knoxville	Gray Scrimgeour	University of Toronto
Manickam Krishnamurthy	Howard University	Richard Treptow	Chicago State University
Brian D. Kybett	University of Regina	Laurence Werbelow	New Mexico Institute of Mining and Technology
William R. Lammela	Nazareth College	Troy D. Wood	SUNY-Buffalo
John T. Landrum	Florida International University		
N. Dale Ledford	University of South Alabama		
Ernestine Lee	Utah State University		

Revisores da consistência da edição anterior

Leslie Kinsland	University of Louisiana, Lafayette	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Albert Martin	Moravian College	Richard Perkins	University of Louisiana, Lafayette
Robert Nelson	Georgia Southern University		

Agradecimentos especiais para outros envolvidos na revisão do texto e de outros componentes da edição anterior

Pat Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Helen Richter	University of Akron
Randy Hall	Louisiana State University	David Shinn	University of Hawaii at Hilo
Daniel T. Haworth	Marquette University	John Vincent	University of Alabama
Neil Kestner	Louisiana State University	Karen Weichelman	University of Louisiana, Lafayette
Barbara Mowery	Yorktown, VA		

Gostaríamos também de expressar nossa profunda gratidão aos nossos colegas da Prentice Hall, que trabalharam duro para tornar esta edição possível: Nicole Folchetti, nossa editora de química, que contribuiu com criatividade e energia para esta edição; Carol Trueheart e Ray Mullaney; nossos gerentes editoriais de desenvolvimento, cujo empenho nos ajudou a manter este livro na vanguarda; John Challide, editor-chefe, que continua sua história de apoio e contribuições valiosas; Kathleen Schiaparelli, editora-executiva administrativo, pelo seu apoio e incentivo; John Murdzek, nosso editor de desenvolvimento, cujo bom julgamento e olhos aguçados asseguraram o estilo e a qualidade de apresentação do livro; Fran Daniele, que trabalhou com um cronograma muito difícil no processo de produção; Paul Drapper, nosso editor de mídia, e Ann Madura, editora de desenvolvimento de mídia, que continuaram a melhorar os materiais de mídia do livro; Jerry Marshall, nosso pesquisador de foto, Kristen Kaiser, gerente de projeto, e Eliana Ortiz, assistente editorial, por suas contribuições especiais e valiosas para o projeto como um todo.

Agradecemos especialmente a todos os estudantes e professores que forneceram comentários e sugestões sobre a oitava edição de *Química: a ciência central*. Vocês verão muitas de suas sugestões incorporadas nesta edição.

Finalmente, agradecemos à nossa famílias pelo amor, apoio e paciência enquanto concluíamos esta edição.

Theodore L. Brown
School of Chemical Sciences
University of Illinois
Urbana, IL 61801
tlbrown@uiuc.edu

H. Eugene LeMay, Jr.
Department of Chemistry
Univeristy of Nevada
Reno, NV 89557
lemay@unr.edu

Bruce E. Bursten
Department of Chemistry
The Ohio State University
Columbus, OH 43210
bursten.1@osu.edu

Julia R. Burdge
Florida Atlantic University
Honors College
Jupiter, Florida 33458
jburdge@fau.edu

Capítulo 1
Introdução:
Matéria e
Medidas

chamadas **elementos**. Ao longo deste texto, buscaremos relacionar as propriedades da matéria com a composição, isto é, aos elementos específicos que ela contém.

A química também proporciona uma base para a compreensão das propriedades da matéria em termos de **átomos**, que são suas partículas infinitamente pequenas. Cada elemento é composto de um único tipo de átomo. Veremos que as propriedades da matéria relacionam-se não apenas aos tipos de átomos que ela contém (*composição*), mas também aos arranjos desses átomos (*estrutura*).

Os átomos podem se combinar para formar **moléculas** nas quais dois ou mais átomos estão ligados de forma específica. No decorrer deste livro você verá moléculas representadas por esferas coloridas para demonstrar como seus átomos componentes conectam-se entre si (Figura 1.1). A cor simplesmente proporciona um meio conveniente de se distinguir os átomos de diferentes elementos. As moléculas de etanol e etilenoglicol, representadas na Figura 1.1, diferem de alguma maneira na composição. O etanol contém uma esfera vermelha, a qual representa um átomo de oxigênio, enquanto o etilenoglicol contém duas esferas vermelhas.

Mesmo diferenças aparentemente insignificantes na composição ou na estrutura das moléculas podem causar diferenças profundas em suas propriedades. O etanol, também chamado de álcool de cereais, é o álcool presente em bebidas como cerveja e vinho. O etilenoglicol, por outro lado, é um líquido viscoso usado como aditivo automotivo anticongelante. As propriedades dessas duas substâncias diferem em vários aspectos, incluindo as temperaturas nas quais elas congelam e evaporam. Um dos desafios dos químicos é alterar as moléculas de maneira controlada, criando novas substâncias com propriedades diferentes.

MODELOS 3-D
Oxigênio, Água, Dióxido de carbono, Etanol, Etilenoglicol, Aspirina

Toda mudança no mundo observável — de água fervente a trocas que ocorrem à medida que nossos organismos combatem as viroses invasoras — tem sua base no mundo não observável dos átomos e moléculas. Assim, à medida que prosseguirmos com nosso estudo sobre química, perceberemos que estamos pensando em dois universos: o universo *macroscópico* de objetos de tamanho normal (*macro* = grande) e o universo submicroscópico dos átomos. Realizamos nossas observações no universo macroscópico com nossa percepção cotidiana — no laboratório e ao nosso redor. Entretanto, para entender esse universo devemos visualizar como os átomos se comportam.

Por que estudar química?

A química fornece explicações importantes sobre nosso mundo e como ele funciona. É uma ciência extremamente prática que tem grande impacto no dia-a-dia. De fato, a química encontra-se próxima do cerne de vários problemas que preocupam a todos: melhoria no tratamento da saúde, conservação dos recursos naturais, proteção do meio ambiente e suprimento de nossas necessidades diárias de alimentos, vestuário e moradia. Usando a química, descobrimos medicamentos que melhoram a saúde e prolongam vidas. Aumentamos a produção de alimentos por meio do desenvolvimento de fertilizantes e pesticidas. Criamos plásticos e outros materiais que são usados em todas as áreas. Infelizmente, alguns produtos químicos apresentam grande potencial de causar dano à

Figura 1.1 Modelos moleculares. As esferas brancas, pretas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio.

saúde ou ao meio ambiente. Nosso maior interesse como cidadãos e consumidores conscientes é entender os profundos efeitos, tanto positivos quanto negativos, que um produto químico pode provocar e chegar a um consenso sobre sua utilização.

Entretanto, muitos de vocês estão estudando química não apenas para satisfazer curiosidades ou tornar-se consumidores ou cidadãos mais informados, mas porque é uma parte indispensável da grade curricular. O curso pode ser biologia, engenharia, agronomia, geologia ou qualquer outro. Por que tantos temas diferentes contêm um vínculo indispensável com a química? A resposta é que a química, devido à sua própria natureza, é a *ciência central*. Nossas interações com o mundo material levantam questões básicas sobre os materiais ao nosso redor. Quais as suas composições e propriedades? Como eles interagem conosco e com o ambiente? Como, por que e quando eles sofrem mudanças? Essas questões são importantes quer o material seja parte de chips de alta tecnologia de um computador, um pigmento antigo usado por um pintor renascentista ou o DNA que transmite informações genéticas em nossos organismos (Figura 1.2). A química fornece respostas para essas e outras incontáveis perguntas.

Estudando química, você aprenderá a usar a linguagem e os conceitos que se têm desenvolvido para descrever e melhorar o entendimento da matéria. A linguagem da química é uma linguagem científica universal, largamente utilizada em outras disciplinas. Além disso, o entendimento do comportamento de átomos e moléculas fornece uma larga compreensão de outras áreas da ciência moderna, tecnologia e engenharia. Por essa razão, a química provavelmente terá importante papel no seu futuro. Você estará mais bem preparado se ampliar seu entendimento dos princípios químicos, e é nosso objetivo ajudá-lo a alcançar isso.

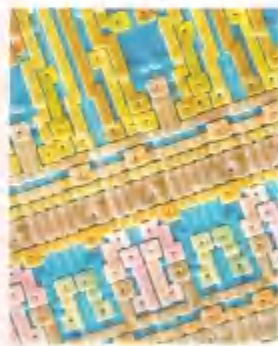
1.2 Classificações da matéria

Vamos começar nosso estudo da química examinando algumas formas fundamentais de classificar e descrever a matéria. As matérias podem ser classificadas de duas maneiras principais: de acordo com seu estado físico (como gás, líquido ou sólido) e de acordo com sua composição (como elemento, composto ou mistura).

Estados da matéria

Uma amostra de matéria pode ser um gás, um líquido ou um sólido. Essas três formas de matéria são chamadas de **estados da matéria**, os quais diferem em algumas de suas propriedades observáveis mais simples. Um **gás** (também conhecido como *vapor*) não tem volume nem forma definida; mais especificamente assume o volume e a forma do recipiente que o contém. Um gás pode ser comprimido, para ocupar um volume menor, ou expandido, para ocupar um volume maior. Um **líquido** tem um volume definido, independentemente do recipiente que o contém, mas não tem uma forma definida; assume a forma da parte do recipiente que ele ocupa. Um **sólido** tem tanto forma quanto volume definidos; é rígido. Nem os líquidos nem os sólidos podem ser comprimidos a qualquer escala apreciável.

As propriedades dos estados podem ser entendidas em nível molecular (Figura 1.4). Em um gás, as moléculas estão muito distantes umas das outras e movem-se com velocidades muito altas, colidindo repetidamente entre si e contra as paredes do recipiente. Em um líquido, as moléculas estão mais empacotadas, mas ainda se movem rapidamente, permitindo-lhes desviar-se umas das outras; assim, líquidos vertem-se facilmente. Em um sólido, as moléculas estão presas entre si, geralmente com arranjos definidos, nos quais elas podem apenas oscilar superficialmente em suas posições fixas. Portanto, sólidos têm formas rígidas.

ANIMAÇÃO
Fases da matéria

(a)

(b)

(c)

Figura 1.2 (a) Visão de um chip de computador no microscópio. (b) Pintura renascentista, *A virgem que lê*, de Vittore Carpaccio (1472–1526). (c) Um filamento longo de DNA que escapou de uma célula danificada de certa bactéria.

Substâncias puras

A maioria das formas de matéria que encontramos — por exemplo, o ar que respiramos (um gás), a gasolina para carros (um líquido) e as calçadas por onde caminhamos (um sólido) — não são quimicamente puras. Entretanto, podemos decompor ou separar esses tipos de matéria em substâncias puras diferentes. Uma **substância pura** (em geral, chamada simplesmente de *substância*) é a matéria que tem propriedades distintas e uma composição que não varia de amostra para amostra. Água e sal de cozinha comum (cloreto de sódio), componentes básicos da água do mar, são exemplos de substâncias puras.

A química no trabalho — A química e a indústria química

A maioria das pessoas está acostumada com produtos químicos domésticos como os mostrados na Figura 1.3, mas poucos percebem o tamanho e a importância da indústria química. As vendas mundiais de produtos químicos e similares produzidos nos Estados Unidos totalizam mais de 400 bilhões de dólares anualmente. A indústria química emprega mais de 10% de todos os cientistas e engenheiros e é um importante contribuinte da economia norte-americana.

Quantidades enormes de produtos químicos são produzidas a cada ano e servem como matéria-prima para uma variedade de usos, incluindo a fabricação de produtos metálicos, plásticos, fertilizantes, medicamentos, combustíveis, tintas, adesivos, pesticidas, fibras sintéticas, chips para microprocessadores e uma infinidade de outros produtos. A Tabela 1.1 relaciona os dez produtos químicos mais fabricados nos Estados Unidos. Abordaremos muitas dessas substâncias e sua utilização à medida que progredirmos no curso.

As pessoas formadas em química ocupam uma variedade de cargos na indústria, no governo e nas universidades. As que trabalham na indústria química têm cargos de químicos laboratoriais, realizando experimentos para desenvolver novos produtos (pesquisa e desenvolvimento), analisando materiais (controle de qualidade) ou auxiliando os consumidores no uso de produtos (vendas e serviços). Outras, com mais experiência ou treinamento, podem trabalhar como gerentes ou diretores de companhia. Existem também carreiras alternativas para as quais um curso de química pode prepará-la, como para o magistério, a medicina, a pesquisa bioquímica, a ciência da informação, o trabalho com meio ambiente, as vendas técnicas ou o trabalho em agências governamentais de fiscalização e leis de patentes.

Figure 1.3 Muitos produtos de uso doméstico, comercializados nos supermercados, têm composições químicas muito comuns.

TABELA 1.1 Os dez produtos químicos mais fabricados pela indústria química em 2000[*]

Classificação	Produto químico	Fórmula	Produção em 2000 (bilhões de libras)	Principais usos finais
1	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	87	Fertilizantes, fabricação de produtos químicos
2	Nitrogênio	N_2	81	Fertilizantes
3	Oxigênio	O_2	55	Aço, soldagem
4	Etileno	C_2H_4	55	Plásticos, anticongelantes
5	Cal	CaO	44	Papel, cimento, aço
6	Amônia	NH_3	36	Fertilizantes
7	Propileno	C_3H_6	32	Plásticos
8	Ácido fosfórico	H_3PO_4	26	Fertilizantes
9	Cloro	Cl_2	26	Alvejantes, plásticos, purificação de água
10	Hidróxido de sódio	NaOH	24	Produção de alumínio, sabão

[*] A maioria dos dados é da *Chemical and Engineering News*, 25 jun. 2001, pp. 45, 46.

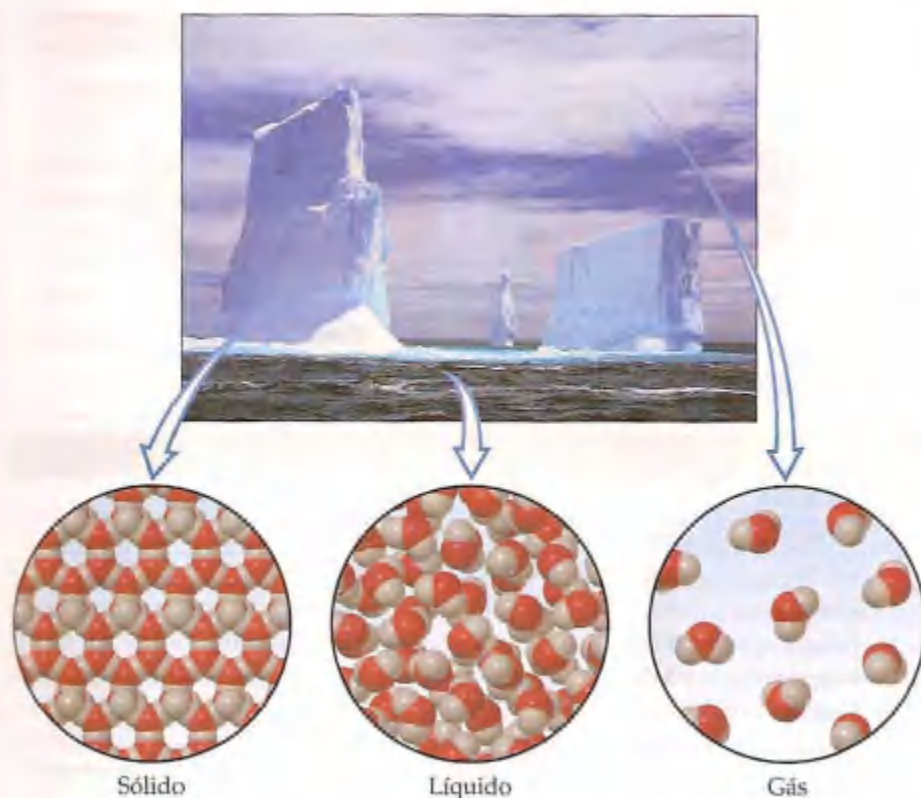



Figura 1.4 Os três estados físicos da água são vapor de água, água líquida e gelo. Nesta foto vemos os estados líquido e sólido da água. Não podemos ver o vapor de água. O que vemos quando olhamos para a fumaça ou para as nuvens são gotas minúsculas de água líquida dispersas na atmosfera. A visão molecular mostra que as moléculas no estado sólido são arranjadas de maneira mais ordenada do que no estado líquido. As moléculas no gás estão muito mais separadas do que no líquido ou no sólido.

Todas as substâncias são elementos ou compostos. Os **elementos** não podem ser decompostos em substâncias mais simples. Em nível molecular, cada elemento é composto de somente um tipo de átomo [Figura 1.5 (a e b)]. **Compostos** são constituídos de dois ou mais elementos, logo eles contêm dois ou mais tipos de átomos [Figura 1.5 (c)]. A água, por exemplo, é um composto constituído de dois elementos, hidrogênio e oxigênio. A Figura 1.5 (d) mostra certa mistura de substâncias. **Misturas** são combinações de duas ou mais substâncias nas quais cada uma mantém sua própria identidade química.

Elementos

Na atualidade, existem 114 elementos conhecidos. A abundância desses elementos varia bastante, como mostrado na Figura 1.6. Por exemplo, apenas cinco elementos respondem por mais de 90% da crosta terrestre: oxigênio, silício, alumínio, ferro e cálcio. Em contrapartida, apenas três elementos (oxigênio, carbono e hidrogênio) respondem por mais de 90% da massa do corpo humano.

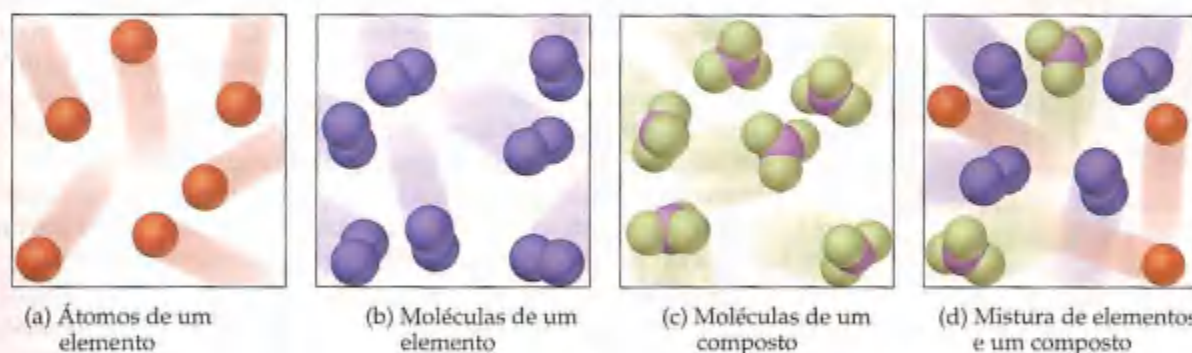



Figura 1.5 Cada elemento contém um único tipo de átomo. Os elementos podem ser constituídos de átomos individuais, como em (a), ou moléculas, como em (b). Os compostos contêm dois ou mais átomos diferentes unidos quimicamente, como em (c). Uma mistura contém unidades individuais de componentes, mostrado em (d) tanto como átomos quanto como moléculas.

Figura 1.6 Os elementos em porcentagem de massa na (a) crosta terrestre (incluindo oceanos e atmosfera) e (b) no corpo humano.

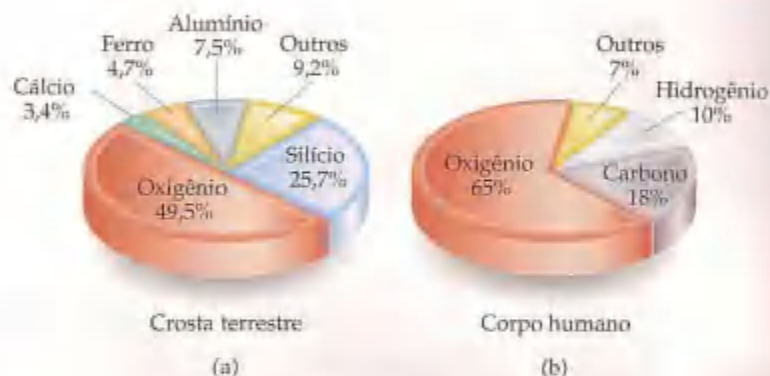



TABELA 1.2 Alguns elementos comuns e seus símbolos

Carbono	C	Alumínio	Al	Cobre	Cu (de *cuprum*)
Flúor	F	Bário	Ba	Ferro	Fe
Hidrogênio	H	Cálcio	Ca	Chumbo	Pb (de *plumbum*)
Iodo	I	Cloro	Cl	Mercúrio	Hg (de *hydrargyrum*)
Nitrogênio	N	Hélio	He	Potássio	K (de *kalium*)
Oxigênio	O	Magnésio	Mg	Prata	Ag (de *argentum*)
Fósforo	P (de *phosphorus*)	Platina	Pt	Sódio	Na (de *natrium*)
Enxofre	S (de *sulfur*)	Silício	Si	Estanho	Sn (de *stannum*)

Alguns dos elementos mais comuns estão relacionados na Tabela 1.2, com as abreviaturas químicas — ou símbolos químicos — usadas para simbolizá-los. Todos os elementos químicos conhecidos e seus símbolos estão relacionados no encarte deste livro. A tabela na qual o símbolo químico para cada elemento está dentro de um cubículo é chamada de *tabela periódica*. Na tabela periódica os elementos são organizados em colunas verticais de forma que elementos intimamente relacionados são agrupados. Descrevemos essa importante ferramenta com mais detalhes na Seção 2.5.

O símbolo de cada elemento consiste de uma ou duas letras, com a primeira maiúscula. Esses símbolos são geralmente derivados do nome do elemento em latim. Você precisará saber esses símbolos e aprender outros à medida que se deparar com eles no livro.

Compostos

Figura 1.7 A água decompõe-se em seus elementos constituintes, hidrogênio e oxigênio, quando uma corrente elétrica direta passa por ela. O volume de hidrogênio (à direita) é duas vezes maior que o volume do oxigênio (à esquerda).

A maioria dos elementos pode interagir com outros elementos para formar compostos. O gás hidrogênio, por exemplo, incendeia-se em presença do gás oxigênio para formar água. Reciprocamente, a água pode se decompor nos elementos que a compõem com passagem de uma corrente elétrica, como mostrado na Figura 1.7. A água pura, independentemente de sua origem, consiste de 11% de hidrogênio e 89% de oxigênio por massa. Essa composição macroscópica corresponde à composição molecular, que consiste de dois átomos de hidrogênio combinados com um de oxigênio. Como visto na Tabela 1.3, as propriedades da água não mantêm nenhuma semelhança com as dos elementos que a compõem. Hidrogênio, oxigênio e água são substâncias distintas.

A observação de que a composição elementar de um composto puro é sempre a mesma é conhecida como **lei da composição constante** (ou **lei das proporções definitivas**). Ela foi divulgada primeiro pelo químico francês Joseph Louis Proust (1754–1826) por volta de 1800. Apesar de essa lei ser conhecida há mais de 200 anos, permanece entre algumas pessoas a crença geral de que existe uma diferença básica entre compostos preparados em laboratório e seus correspondentes encontrados na natureza. Entretanto, um composto puro tem a mesma composição e propriedades independentemente de sua origem. Tanto os químicos como a natureza têm de usar os mesmos elementos e trabalhar sob as mesmas leis naturais. Quando dois materiais diferem na composição e nas propriedades, sabemos que são constituídos de compostos diferentes ou que eles diferem na pureza.

TABELA 1.3 Comparação entre água, hidrogênio e oxigênio

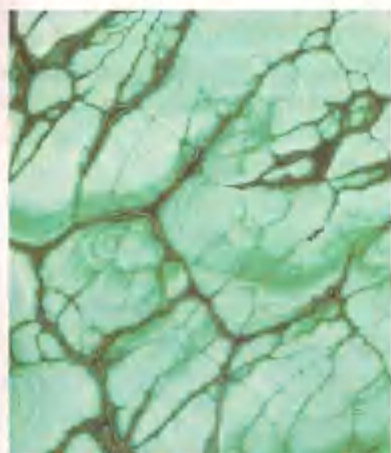
	Água	Hidrogênio	Oxigênio
Estado[a]	Líquido	Gás	Gás
Ponto de ebulição normal	100 °C	–253 °C	–183 °C
Densidade[a]	1,00 g/mL	0,084 g/L	1,33 g/L
Combustão	Não	Sim	Não

[a] À temperatura ambiente e pressão atmosférica. (Veja Seção 10.2.)

ANIMAÇÃO
Eletrólise da água

Misturas

A maioria das matérias que encontramos consiste de misturas de diferentes substâncias. Cada substância em uma mistura mantém sua própria identidade química e, conseqüentemente, suas próprias propriedades. Enquanto substâncias puras têm composições fixas, as composições das misturas podem variar. Uma xícara de café adoçado, por exemplo, pode conter pouco ou muito açúcar. As substâncias que compõem uma mistura (como açúcar e água) são chamadas *componentes* da mistura.

Algumas misturas, como areia, pedra e madeira, não têm a mesma composição, propriedades e aparência por toda a mistura. Elas são *heterogêneas* [Figura 1.8 (a)]. Misturas que são uniformes são *homogêneas*. O ar é uma mistura homogênea das substâncias gasosas nitrogênio, oxigênio e menores quantidades de outras substâncias. O nitrogênio no ar tem todas as propriedades que o nitrogênio puro porque tanto a substância pura quanto a mistura contêm as mesmas moléculas de nitrogênio. Sal, açúcar e muitas outras substâncias dissolvem-se em água para formar misturas homogêneas [Figura 1.8 (b)]. Elas são também chamadas de **soluções**. A Figura 1.9 resume a classificação da matéria em elementos, compostos e misturas.

(a)

(b)

Figura 1.8 (a) Muitos materiais comuns, incluindo pedras, são heterogêneos. Esta foto tirada de perto é de *malaquita*, um mineral de cobre. (b) Misturas homogêneas são chamadas de soluções. Muitas substâncias, incluindo o sólido azul mostrado nesta foto (sulfato de cobre), dissolvem-se em água para formar soluções.

COMO FAZER 1.1

O 'ouro branco' usado em jóias contém dois elementos, ouro e paládio. Duas amostras distintas de ouro branco diferem em relação às quantidades de ouro e paládio que contêm. Ambas apresentam composição uniforme. Sem saber mais nada sobre os materiais, como você classificaria o ouro branco?

Solução Vamos usar o esquema mostrado na Figura 1.9 a seguir. Uma vez que o material é uniforme, ele é homogêneo. Uma vez que sua composição varia de uma amostra para a outra, não pode ser um composto. Contrariamente, tem de ser uma mistura homogênea. Pode ser dito que ouro e paládio formam uma solução sólida.

PRATIQUE

A aspirina é composta de 60,0% de carbono, 4,5% de hidrogênio e 35,5% de oxigênio por massa, independentemente de sua origem. A aspirina é uma mistura ou um composto?

Resposta: um composto porque sua composição é constante.

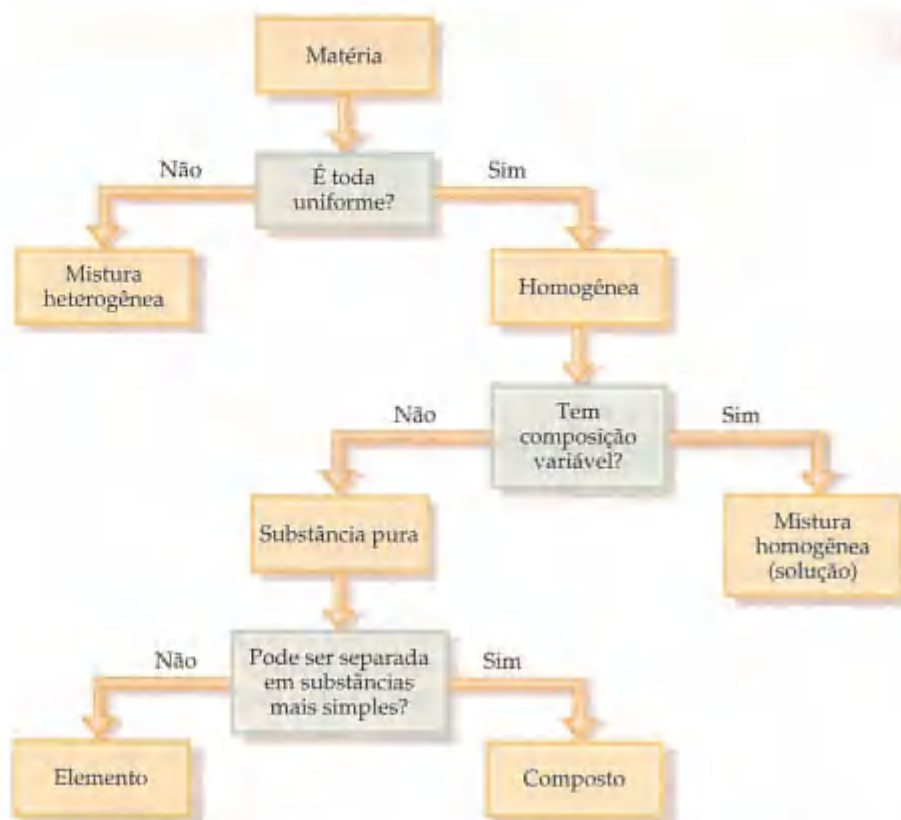



Figura 1.9 Esquema de classificação da matéria. Em nível químico, toda matéria é classificada basicamente como elementos ou compostos.

1.3 Propriedades da matéria

Toda substância tem um conjunto único de *propriedades* — características que nos permitem reconhecê-las e distingui-las de outras substâncias. Por exemplo, as propriedades relacionadas na Tabela 1.3 permitem-nos diferenciar entre hidrogênio, oxigênio e água. As propriedades da matéria podem ser classificadas como físicas ou químicas. As **propriedades físicas** podem ser medidas sem alterar a identidade e a composição das substâncias. Essas propriedades incluem cor, odor, densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição e dureza. As **propriedades químicas** descrevem como uma substância pode se alterar ou *reagir* para formar outras. Uma propriedade química comum é a capacidade de sofrer combustão, ou seja, de queimar-se na presença de oxigênio.

Algumas propriedades — como temperatura, ponto de fusão e densidade – não dependem da quantidade de amostra analisada. Essas propriedades, chamadas **propriedades intensivas**, são particularmente úteis na química porque muitas podem ser usadas para *identificar* substâncias. As **propriedades extensivas** das substâncias dependem da quantidade de amostra e incluem medidas de massa e volume. Elas estão relacionadas com *quantidade* de substância presente.

Mudanças físicas e químicas

Do mesmo modo que suas propriedades, as mudanças que as substâncias sofrem podem ser classificadas como físicas ou químicas. Durante as **mudanças físicas** uma substância apresenta alteração em sua aparência física, mas não em sua composição. A evaporação da água é uma mudança física. Quando a água evapora, ela passa do estado líquido para o gasoso, mas é ainda composta de moléculas de água, como representado anteriormente na Figura 1.4. Todas as **mudanças de estado** (por exemplo, de líquido para gás ou de líquido para sólido) são mudanças físicas.

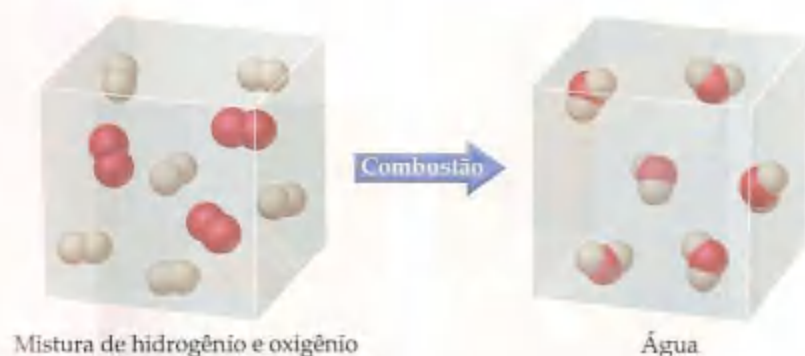



Figura 1.10 Em reações químicas, as identidades das substâncias mudam. Neste caso, uma mistura de hidrogênio e oxigênio sofre uma mudança química para formar água.

Nas **mudanças químicas** (também chamadas de **reações químicas**) uma substância é transformada em uma substância quimicamente diferente. Quando o hidrogênio queima no ar, por exemplo, sofre uma mudança química porque combina-se com oxigênio para formar água. Uma visão em nível molecular desse processo está representada na Figura 1.10.

Mudanças químicas podem ser dramáticas. No relato a seguir, Ira Remsen, autor de um livro popular de química publicado em 1901, descreveu sua primeira experiência com reações químicas. A reação química que ele observou é mostrada na Figura 1.11.

Ao ler um livro de química, deparei com a seguinte afirmação: "ácido nítrico age sobre o cobre" e resolvi ver o que isso significava. Tendo conseguido um pouco de ácido nítrico, queria apenas compreender o que a palavra 'agir sobre' significava. Em prol do conhecimento, estava disposto a desperdiçar uma das poucas moedas de cobre que tinha. Coloquei uma delas na mesa, abri uma garrafa com a etiqueta 'ácido nítrico', derramei um pouco do líquido no cobre e me preparei para observar. Mas o que foi essa coisa extraordinária que presenciei? A moeda já tinha se transformado, e não foi uma pequena transformação. Um líquido azul-esverdeado espumou e lançou fumaça sobre a moeda e a mesa. O ar ficou vermelho-escuro. Como poderia parar isso? Tentei pegar a moeda e jogá-la pela janela. Aprendi outro fato: ácido nítrico age sobre os dedos. A dor conduziu-me para outro experimento não premeditado. Esfreguei meus dedos na calça e descobri que ácido nítrico age sobre calças. Esta foi a experiência mais impressionante que já fiz. Mesmo agora, falo disso com preocupação. Foi assustador para mim. Obviamente a única maneira de entender esses notáveis tipos de ação é observando os resultados, experimentando, trabalhando em laboratório.

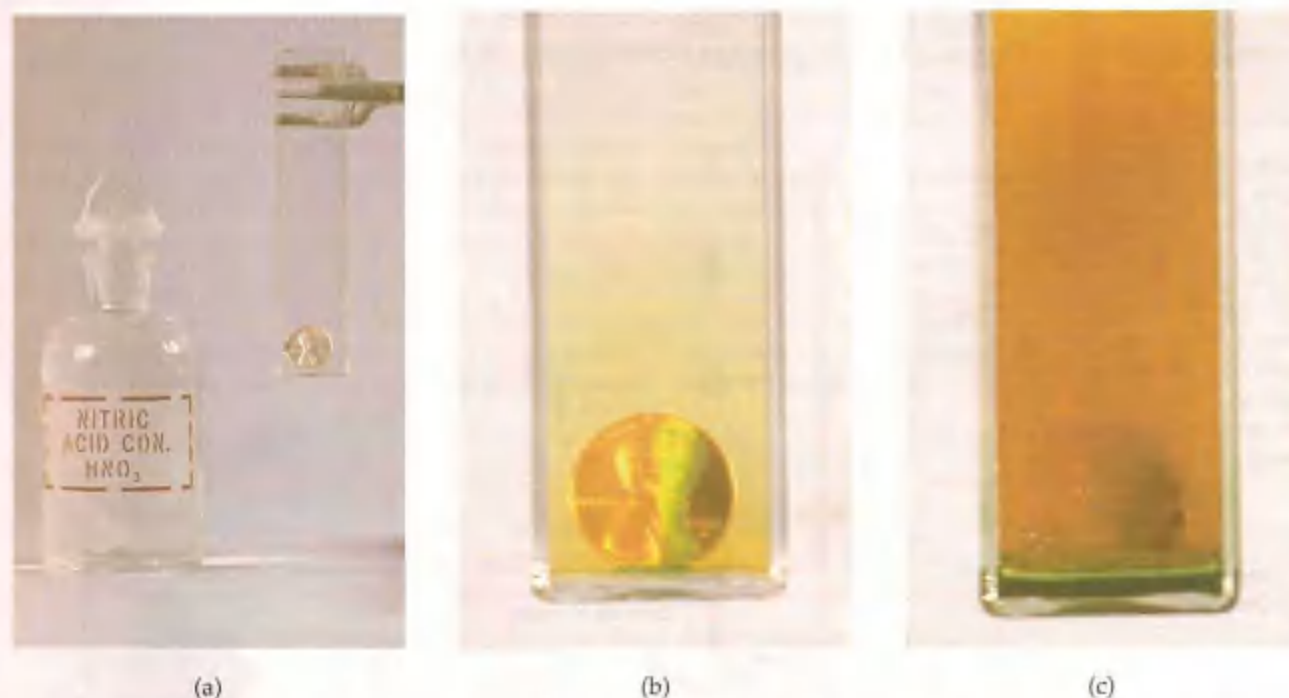



Figura 1.11 A reação química entre uma moeda de cobre de um centavo norte-americana e ácido nítrico. O cobre dissolvido produz a solução azul-esverdeada; o gás marrom avermelhado é dióxido de nitrogênio.

Figura 1.12 Separação por filtração. Uma mistura de um sólido e um líquido é derramada através de um filtro de porosidade média, neste caso, papel. O líquido passa pelo papel enquanto o sólido é retido por ele.

FILME
Misturas e compostos

(a) (b)

Separação de misturas

Uma vez que cada componente de uma mistura mantém suas propriedades, podemos separar uma mistura em seus componentes, tirando vantagem das diferenças em suas propriedades. Por exemplo, uma mistura heterogênea de limalha de ferro e de ouro pode ser separada uma a uma pela cor do ferro e do ouro. Um modo menos trabalhoso seria o uso de um ímã para atrair as limalhas de ferro, deixando o ouro para trás. Podemos também tirar vantagem de uma diferença química importante existente entre eles: muitos ácidos dissolvem o ferro, mas não o ouro. Assim, se colocássemos a mistura em ácido apropriado, o ferro se dissolveria e o ouro seria ignorado. Os dois poderiam então ser separados por *filtração*, procedimento ilustrado na Figura 1.12. Teríamos de usar outras reações químicas, as quais aprenderemos mais tarde, para transformar o ferro dissolvido em metal.

Podemos separar misturas homogêneas em seus componentes de maneira análoga. Por exemplo, a água tem um ponto de ebulição maior do que o do sal de cozinha; ela é mais *volátil*. Se fervermos uma solução de sal em água, a água, que é mais volátil, evapora, e o do sal é ignorado. O vapor de água é convertido de volta à forma líquida nas paredes do condensador (Figura 1.13). Esse processo é chamado *destilação*.

Figura 1.13 Uma aparelho simples para a separação de uma solução de cloreto de sódio (água salgada) em seus componentes. Ao ferver a solução, a água evaporada condensa-se e é, então, coletada em um frasco receptor. Depois de toda a água ter sido evaporada, o cloreto de sódio puro permanece no frasco de aquecimento.

ANIMAÇÃO
Destilação de água salgada

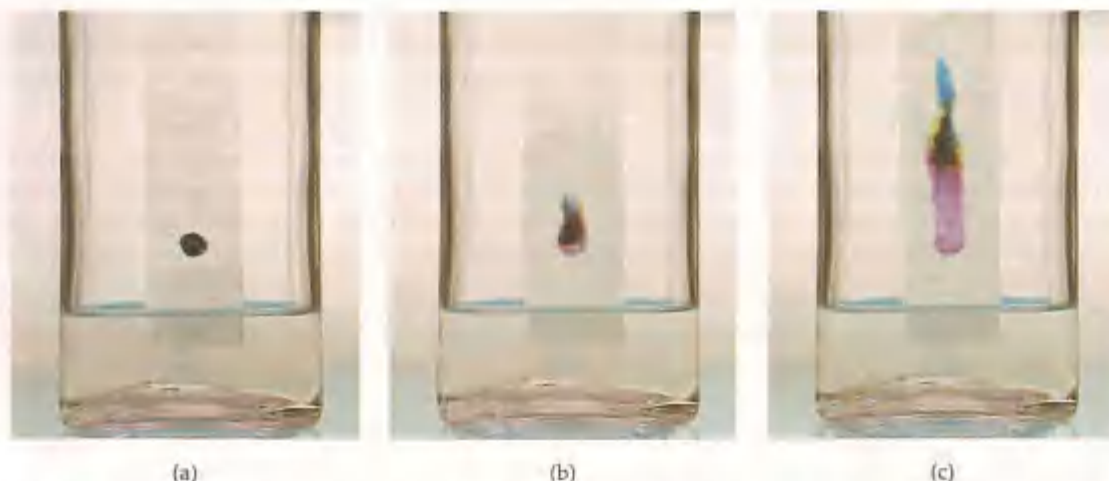



Figura 1.14 Separação por cromatografia de papel da tinta de caneta em dois componentes. (a) A água começa a subir no papel. (b) A água move-se acima da marca de tinta de caneta, dissolvendo seus diferentes componentes em diferentes proporções. (c) A água separou a tinta em seus diferentes componentes.

As diferentes capacidades das substâncias em aderir às superfícies de vários sólidos, como papel e amido, podem ser usadas para separar misturas. Esta é a base da cromatografia (literalmente 'a escrita das cores'), uma técnica que pode dar resultados maravilhosos e dramáticos. Um exemplo de separação cromatográfica de tinta de caneta é mostrado na Figura 1.14.

FILME
Cromatografia de papel de tinta de caneta

Um olhar mais de perto O método científico

A química é uma ciência experimental. Na atualidade, a idéia de usar experimentos para entender a natureza parece um padrão natural de pensamento para nós, mas houve uma época, antes do século XVII, que os experimentos raramente eram utilizados. Os gregos antigos, por exemplo, não contavam com eles para testar suas idéias.

Embora dois cientistas diferentes dificilmente abordem o mesmo problema exatamente do mesmo modo, existem algumas diretrizes para a prática da ciência, que vêm a ser conhecidas como **método científico**. Essas diretrizes estão esquematizadas na Figura 1.15. Começamos coletando informações, ou *dados*, observando e experimentando. Entretanto, a coleta de informações não é o objetivo final. O intuito é encontrar um padrão ou significado de regras em nossas observações e entender a origem dessas regras.

À medida que realizamos nossos experimentos, podemos começar a ver padrões que nos levem a uma *tentativa de explicação*, ou **hipótese**, que nos direciona no planejamento de experimentos posteriores. Eventualmente, podemos ser capazes de unir um grande número de informações em uma única sentença ou equação e chamá-la de lei científica. **Lei científica** *é uma sentença verbal concisa ou uma equação matemática que resume grande variedade de observações e experiências*. Temos a tendência de pensar nas leis da natureza como regras básicas segundo as quais esta opera. Entretanto, não é que a matéria obedeça às leis da natureza; mais especificamente, as leis da natureza descrevem o comportamento da matéria.

Em muitos estágios de nossos estudos, poderemos propor explicações de por que a natureza se comporta de certa maneira em particular. Se uma hipótese é suficientemente geral e é continuamente efetiva em prever fatos que ainda serão observados, é chamada de teoria ou modelo. **Teoria** *é uma explicação dos princípios gerais de certos fenômenos, com considerável evidência ou fatos para suportá-la*. Por exemplo, a teoria de Einstein sobre a relatividade foi uma maneira nova

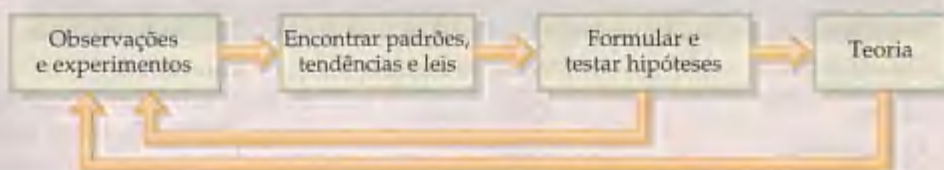



Figura 1.15 O método científico é uma abordagem geral de problemas que envolvem observar, procurar padrões nas observações, formular hipóteses para explicar as observações e testá-las em experimentos posteriores. Essas hipóteses que resistem a tais testes e mostram-se úteis em explicar ou prever um comportamento tornam-se conhecidas como teorias.

e revolucionária de se pensar sobre o espaço e o tempo. Entretanto, foi mais do que apenas uma simples hipótese porque era possível usá-la para fazer previsões que podiam ser testadas experimentalmente. Quando esses experimentos foram realizados, os resultados em geral estavam de acordo com as previsões e não eram explicados por teorias anteriores de tempo e espaço baseadas no trabalho de Newton. Portanto, a excelente teoria da relatividade foi amparada, mas não provada. Na realidade, nunca podemos provar que uma teoria está absolutamente correta.

À medida que prosseguirmos, raramente teremos a oportunidade de discutir as dúvidas, os conflitos, a discordância de pontos de vista e a revolução de percepção que nos levaram às idéias atuais. Precisamos estar atentos ao fato de que apenas porque sabemos decifrar os resultados da ciência tão eficazmente em livros não significa que o progresso científico seja regular, certo e previsível. Algumas das idéias que apresentamos neste livro levaram séculos para ser desenvolvidas e envolveram grande número de cientistas. Adquirimos nosso entendimento do mundo natural apoiando-nos nas obras dos cientistas que nos precederam. Tire vantagem desse entendimento. Conforme for estudando, exercite sua imaginação. Não tenha medo de fazer perguntas audazes quando elas vierem à sua mente. Você pode ficar encantado com o que vai descobrir.

1.4 Unidades de medida

Muitas propriedades da matéria são *quantitativas*; isto é, são associadas a números. Quando um número representa uma medida quantitativa, as unidades de grandeza devem sempre ser especificadas. Dizer que o comprimento de um lápis é 17,5 não significa nada. Dizer que é 17,5 centímetros descreve adequadamente seu comprimento. As unidades usadas em medidas científicas são as do **sistema métrico**.

O sistema métrico, desenvolvido inicialmente na França, no final do século XVIII, é usado como o sistema de medidas na maioria dos países do mundo. Vários países adotam o sistema inglês de medidas, embora o uso do sistema métrico esteja se tornando cada vez mais comum nesses países.

Unidades SI

Em 1960, chegou-se a um acordo internacional especificando uma escolha particular de unidades métricas para uso em medidas científicas. Essas unidades preferenciais são chamadas **unidades SI**, abreviatura de *Système International d'Unités*. O sistema SI tem sete *unidades básicas* das quais todas as outras são derivadas. A Tabela 1.4 relaciona essas unidades básicas e seus símbolos. Neste capítulo abordaremos as unidades básicas de comprimento, massa e temperatura.

Os prefixos são usados para indicar frações decimais ou múltiplos de várias unidades. Por exemplo, o prefixo *mili-* representa uma fração 10^{-3} da unidade: um miligrama (mg) é 10^{-3} grama (g), um milímetro (mm) é 10^{-3} metro (m) e assim por diante. Os prefixos empregados com mais freqüência em química estão relacionados na Tabela 1.5. Ao usar o sistema SI e resolver os exercícios deste livro, é preciso saber utilizar notação exponencial. Se você não está familiarizado com esse conceito ou quer revisá-lo, recorra ao Apêndice A.1.

Apesar de unidades fora do SI estarem sendo abandonadas, ainda existem algumas que são freqüentemente usadas pelos cientistas. Sempre que depararmos com uma unidade fora do SI pela primeira vez, a unidade SI correta será dada.

Comprimento e massa

A unidade SI básica de *comprimento* é o metro (m). As relações entre as unidades dos sistemas inglês e métrico que usaremos com mais freqüência neste livro estão no encarte. Na Seção 1.6 abordaremos como converter unidades do sistema inglês para o sistema métrico e vice-versa.

TABELA 1.4 Unidades SI básicas

Grandeza física	Nome da unidade	Abreviatura
Massa	Quilograma	kg
Comprimento	Metro	m
Tempo	Segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Quantidade de matéria	Mol	mol
Corrente elétrica	Ampère	A
Intensidade luminosa	Candela	cd

TABELA 1.5 Alguns prefixos usados no sistema métrico

Prefixo	Abreviatura	Significado	Exemplo
Giga	G	10^9	1 gigâmetro (Gm) = 1×10^9 m
Mega	M	10^6	1 megâmetro (Mm) = 1×10^6 m
Quilo	k	10^3	1 quilômetro (km) = 1×10^3 m
Deci	d	10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0,1 m
Centi	c	10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0,01 m
Mili	m	10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0,001 m
Micro	μ[a]	10^{-6}	1 mícron (μm) = 1×10^{-6} m
Nano	n	10^{-9}	1 nanômetro (nm) = 1×10^{-9} m
Pico	p	10^{-12}	1 picômetro (pm) = 1×10^{-12} m
Femto	f	10^{-15}	1 femtômetro (fm) = 1×10^{-15} m

[a] Essa é a letra grega mi.

Massa[1] é a medida da quantidade de material em um objeto. A unidade SI básica de massa é o quilograma (kg). Essa unidade básica é singular uma vez que usa o prefixo *quilo-*, em vez de usar somente a palavra *grama*. Obtêm-se outras unidades para massa adicionando-se prefixos à palavra *grama*.

COMO FAZER 1.2

Qual é o nome dado para a unidade que é igual a **(a)** 10^{-9} grama; **(b)** 10^{-6} segundo; **(c)** 10^{-3} metro?

Solução Em cada caso recorremos à Tabela 1.5 para encontrar o prefixo relacionado a cada fração decimal: **(a)** nanograma, ng; **(b)** microssegundo, μs; **(c)** milímetro, mm.

PRATIQUE

(a) Qual fração decimal de um segundo corresponde a um picossegundo, ps? **(b)** Expresse a medida $6{,}0 \times 10^3$ m usando um prefixo para substituir a potência de dez. **(c)** Use a notação exponencial padrão para expressar 3,76 mg em gramas.
Respostas: **(a)** 10^{-12} s; **(b)** 6,0 km; **(c)** $3{,}76 \times 10^{-3}$ g.

Temperatura

Compreendemos temperatura como a medida de calor ou frieza de um objeto. De fato, a temperatura determina a direção do fluxo de calor. O calor sempre flui espontaneamente de uma substância à temperatura mais alta para outra à temperatura mais baixa. Logo, sentimos a afluência de energia quando tocamos um objeto quente e sabemos que o objeto está à temperatura mais alta do que a de nossas mãos.

As escalas de temperatura normalmente empregadas em estudos científicos são Celsius e Kelvin. A **escala Celsius** é também empregada no dia-a-dia na maioria dos países. Ela foi originalmente baseada na atribuição de 0 °C ao ponto de congelamento da água e 100 °C ao ponto de ebulição da água no nível do mar (Figura 1.16).

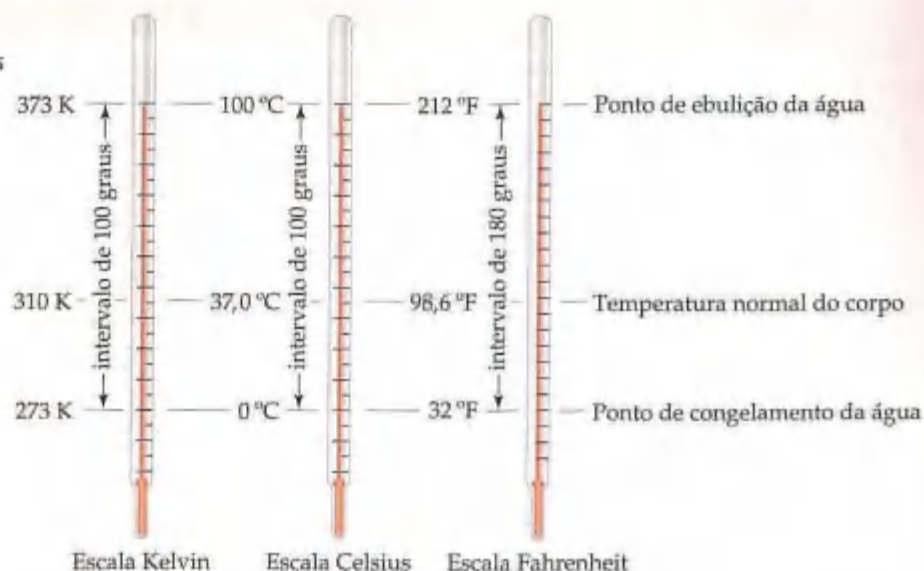
A **escala Kelvin** é a escala de temperatura no SI e a unidade SI de temperatura é o kelvin (K). Historicamente, a escala Kelvin foi baseada nas propriedades dos gases; sua origem será abordada no Capítulo 10. O zero nessa escala é a temperatura mais baixa que se pode atingir, –273,15 °C, uma temperatura conhecida como *zero absoluto*. As escalas Celsius e Kelvin têm unidades de mesmo tamanho – isto é, um kelvin é do mesmo tamanho que um grau Celsius. Assim, as escalas Kelvin e Celsius relacionam-se da seguinte forma:

$$K = {}^\circ C + 273{,}15 \qquad [1.1]$$

O ponto de congelamento da água , 0 °C, é 273,15 K (Figura 1.16). Observe que não usamos o sinal de grau (°) com temperaturas na escala Kelvin.

A escala comum de temperatura nos Estados Unidos é a *escala Fahrenheit*, que geralmente não é empregada em estudos científicos. Na escala Fahrenheit, a água congela a 32 °F e ferve a 212 °F. As escalas Fahrenheit e Celsius relacionam-se da seguinte forma:

1 Massa e peso não são termos permutáveis e freqüentemente se pensa, de maneira equivocada, que são a mesma coisa. O peso de um objeto é a força que a massa exerce devido à gravidade. No espaço, onde as forças gravitacionais são muito fracas, um astronauta pode não ter peso, mas terá massa. Na realidade, a massa do astronauta no espaço é a mesma que se ele estivesse na Terra.

Figura 1.16 Comparação entre as escalas de temperatura Kelvin, Celsius e Fahrenheit.

$$°C = \frac{5}{9}(°F - 32) \quad \text{ou} \quad °F = \frac{9}{5}(°C) + 32 \qquad [1.2]$$

COMO FAZER 1.3

Se a previsão do tempo diz que a temperatura do dia atingirá 31 °C, qual é a temperatura prevista **(a)** em K; **(b)** em °F?

Solução **(a)** Usando a Equação 1.1, temos $K = 31 + 273 = 304$ K

(b) Usando a Equação 1.2, temos $°F = \frac{9}{5}(31) + 32 = 56 + 32 = 88$ °F

PRATIQUE

Etilenoglicol, o principal ingrediente de anticongelantes, congela a –11,5 °C. Qual o ponto de congelamento **(a)** em K; **(b)** em °F?

Respostas: **(a)** 261,7 K; **(b)** 11,3 °F.

Unidades derivadas do SI

As unidades básicas do SI que estão na Tabela 1.4 são usadas para derivar as unidades de outras quantidades. Para se fazer isso, usamos a equação que define a quantidade, substituindo as unidades básicas apropriadas. Por exemplo, a velocidade é definida como a razão da distância percorrida com o decorrer do tempo. Logo, a unidade SI para velocidade é a unidade SI de distância (comprimento) dividida pela unidade SI de tempo, m/s, que lemos 'metros por segundo'. Encontraremos, posteriormente neste livro, muitas unidades derivadas, como as de força, pressão e energia. Neste capítulo examinaremos as unidades derivadas para volume e densidade.

Volume

O *volume* de um cubo é dado por seu comprimento cúbico (comprimento)^3. Logo, a unidade básica SI de volume é o metro cúbico, ou m^3, o volume de um cubo que tem 1 m em cada aresta. Unidades menores, tais como centímetros cúbicos, cm^3 (escrito algumas vezes como *cc*), são freqüentemente usadas em química. Outra unidade de volume quase sempre usada em química é o litro (L), que é igual a um decímetro cúbico, dm^3, e ligeiramente maior que uma quarta. O litro é a primeira unidade métrica que encontramos e que *não* é uma unidade SI. Existem 1.000 mililitros (mL) em um litro (Figura 1.17), e cada mililitro tem o mesmo volume de um centímetro cúbico: 1 mL = 1 cm^3. Os termos *mililitro* e *centímetro cúbico* são permutáveis quando expressamos volume.

Os dispositivos mais comumente usados em química para medir volume estão ilustrados na Figura 1.18. Seringas, buretas e pipetas permitem verter líquidos com mais precisão do que provetas. Balões volumétricos são usados para conter volumes específicos de líquidos.

Densidade

A **densidade** é muito utilizada para caracterizar substâncias. É definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume de substância:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \qquad [1.3]$$

A densidade de sólidos e líquidos é, em geral, expressa em unidades de gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) ou gramas por mililitro (g/mL). As densidades de algumas substâncias comuns estão relacionadas na Tabela 1.6. O fato de a densidade da água ser igual a 1,00 g/mL não é uma coincidência; a grama foi definida originalmente como a massa de 1 mL de água à temperatura específica. Uma vez que a maioria das substâncias varia o volume quando é aquecida ou resfriada, as densidades são dependentes da temperatura. Quando relatamos densidades, a temperatura deve ser especificada. Geralmente supomos que a temperatura é 25 °C, próxima da temperatura ambiente, quando ela não é fornecida.

$1 L = 1 dm^3 = 1000 cm^3$

$1 cm^3 = 1 mL$

1 cm

10 cm = 1 dm

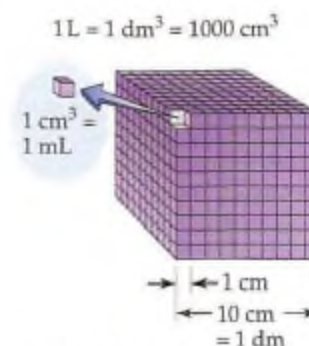



Figura 1.17 Um litro equivale a um decímetro cúbico, $1 L = 1 dm^3$. Cada decímetro cúbico contém 1.000 centímetros cúbicos, $1 dm^3 = 1.000 cm^3$. Cada centímetro cúbico é igual a um mililitro, $1 cm^3 = 1 mL$.

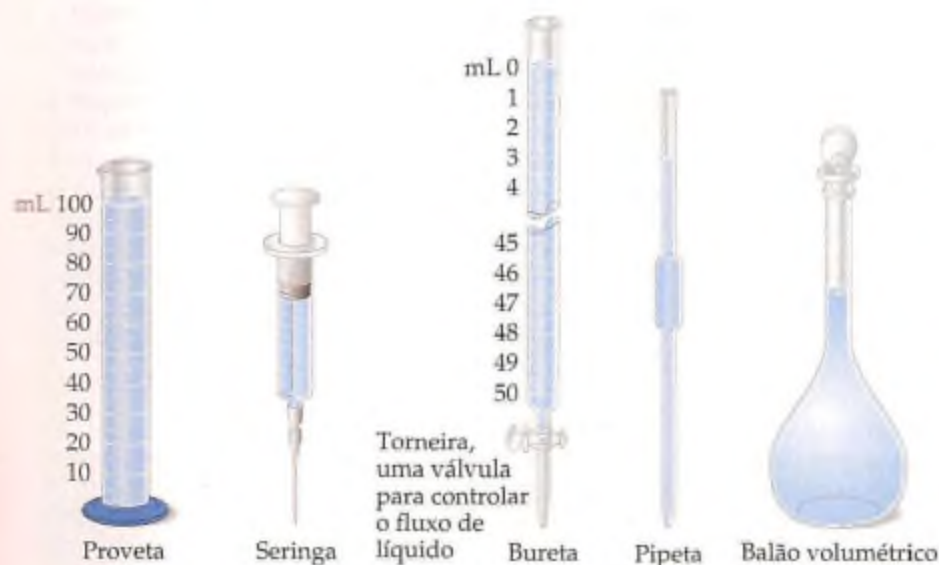



Figura 1.18 Dispositivos comuns usados em laboratórios de química para medir e verter volumes de líquidos. A proveta, seringa e bureta são usadas para verter volumes variados de líquido; a pipeta é usada para verter um volume específico de líquido. O balão volumétrico suporta um volume específico de líquido quando cheio até a marca.

TABELA 1.6 Densidades de algumas substâncias a 25 °C

Substância	Densidade (g/cm^3)
Ar	0,001
Balsa de madeira	0,16
Etanol	0,79
Água	1,00
Etilenoglicol	1,09
Açúcar refinado	1,59
Sal de cozinha	2,16
Ferro	7,9
Ouro	19,32

A química no trabalho A química no noticiário

A química é um campo muito vívido e ativo da ciência. Por fazer parte de nossa vida, surgem reportagens sobre questões relativas à química nos noticiários praticamente todos os dias. Algumas mencionam avanços recentes no desenvolvimento de novos medicamentos, materiais e processos. Outras tratam de problemas de meio ambiente e segurança pública. À medida que estudar química, esperamos que desenvolva habilidades para entender melhor o impacto dela na sua vida. Essas habilidades são necessárias para que você possa participar de discussões e debates públicos sobre questões relacionadas à química, as quais afetam sua comunidade, seu país e o mundo. Como exemplo, resumimos aqui algumas das mais recentes histórias nas quais a química toma parte.

"Células de combustível produzem energia diretamente de hidrocarbonetos"

A chegada de carros elétricos, tal como o mostrado na Figura 1.19, como um meio prático de transporte, tem sido adiada por anos devido a problemas em encontrar uma fonte de energia adequada. As baterias, que são disponíveis a um custo razoável, são muito pesadas e permitem apenas uma quilometragem limitada antes da necessidade de recarga. A célula a pilha, na qual ocorre uma reação química usada para fornecer energia elétrica diretamente, é uma alternativa para a bateria. Até o momento células a pilha eficazes necessitam de hidrogênio como combustível. O hidrogênio tem uma produção cara e estocá-lo é problemático, além de apresentar perigo potencial.

Recentemente, pesquisadores da Universidade da Pensilvânia demonstraram que combustíveis mais adequados, mais baratos e potencialmente mais seguros, como butano e óleo diesel, podem ser usados para produzir eletricidade diretamente em uma célula a pilha mais moderna. Butano e óleo diesel são constituídos de hidrocarbonetos, moléculas que contêm apenas átomos de hidrogênio e carbono. O segredo da nova tecnologia é o desenvolvimento de um novo material para eletrodos de células a pilha, o qual contêm o elemento cobre, que presumivelmente ajuda a catalisar a reação eletroquímica no eletrodo.

Apesar de essa nova tecnologia parecer muito promissora, você ainda não poderá fazer seu pedido de um carro elétrico incorporando essa tecnologia. Vários problemas de engenharia e de custo precisam ser resolvidos antes de ele tornar-se uma realidade comercial. No entanto, muitas companhias automobilísticas estabeleceram como meta colocar um automóvel movido a pilha no mercado até 2004 ou um pouco antes.

"Adicionar ferro ao oceano estimula a fotossíntese"

A vida vegetal microscópica — fitoplâncton — está escassa em certas partes do oceano (Figura 1.20). Há vários anos, os cientistas propuseram que essa escassez fosse causada pela falta de nutrientes vegetais, basicamente ferro. Uma vez que o fitoplâncton absorve dióxido de carbono na fotossíntese, foi proposto também que quantidades relativamente pequenas de ferro distribuídas em regiões apropriadas dos oceanos poderiam reduzir o dióxido de carbono atmosférico, dessa forma diminuindo o aquecimento terrestre. Se o fitoplâncton for ao fundo do oceano quando morrer, o dióxido de carbono não pode retornar para a atmosfera com a decomposição dos microorganismos.

Recentemente, têm-se realizado estudos nos quais ferro foi adicionado à superfície dos oceanos do sul próximos à Antártida para estudar seu efeito no fitoplâncton. A adição de ferro resultou em aumento substancial na quantidade de fitoplâncton e no mínimo uma diminuição por um período curto na quantidade de dióxido de carbono no ar imediatamente acima deles. Esses resultados estavam compatíveis com experimentos análogos realizados anteriormente na região equatorial do Oceano Pacífico, confirmando a hipótese de que o ferro é o nutriente limitante para esses microorganismos em muitos oceanos. Entretanto, não houve aumento na quantidade de microorganismos que afundavam. Assim, esse procedimento pode ser inútil para a redução do dióxido de carbono atmosférico, por períodos longos.

"Nanotecnologia: propaganda e esperança"

Nos últimos 15 anos temos assistido a uma explosão de equipamentos relativamente baratos e técnicas para investigar e manipular materiais em escala de tamanho nanométrico. Essas capacidades têm levado a previsões otimistas de

Figura 1.19 Seção reta de um carro alimentado por células a pilha.

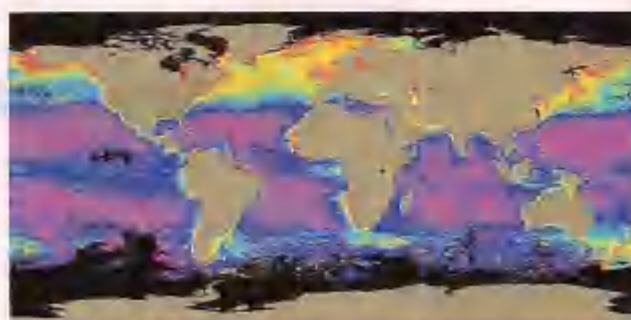



Figura 1.20 Imagem de satélite, realçada em cores, dos oceanos do globo, destacando a distribuição e a concentração de fitoplâncton. As regiões vermelha e laranja possuem a maior concentração, enquanto as regiões azul-claro e violeta-escuro apresentam as menores concentrações.

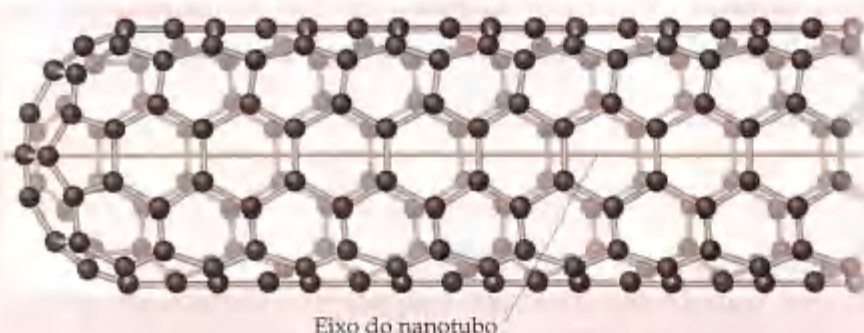



Figura 1.21 Uma seção de nanotubo de carbono. Cada interseção na rede representa um átomo de carbono unido quimicamente a três outros.

nanotecnologias futurísticas incluindo máquinas em escala molecular e robôs que podem manipular matéria com precisão atômica. Muitos acreditam que tais expectativas sejam somente alarde, enquanto outros expressam a esperança de que elas possam se concretizar.

Materiais de escala nanométrica exibem propriedades químicas e físicas diferentes de materiais volumosos. Por exemplo, o carbono pode formar estruturas tubulares como mostrado na Figura 1.21. Esses tubos, chamados de nanotubos, lembram um rolo cilíndrico de tela de arame. Quando os nanotubos são formados com perfeição, conduzem corrente elétrica como um metal.

Os cientistas têm aprendido que as propriedades elétricas e óticas de certas partículas de tamanho nanométrico podem ser harmonizadas ajustando-se seu tamanho e sua forma. Tais propriedades são, portanto, de interesse para aplicações em dispositivos óticos de armazenamento de dados e sistemas ultra-rápidos de comunicação de dados. Embora essas aplicações estejam há anos da realização comercial, elas oferecem a promessa de mudanças dramáticas não apenas no tamanho dos dispositivos eletrônicos, sensores e muitos outros itens, mas também na maneira que eles são fabricados. Sugere-se que tais dispositivos possam ser montados a partir de componentes mais simples e menores como moléculas e outras estruturas nanométricas. Esse caminho é análogo ao que a natureza utiliza para construir arquiteturas biológicas complexas.

"Em busca de uma superaspirina"

A aspirina, introduzida em 1899, foi um dos primeiros medicamentos desenvolvidos e ainda é um dos mais largamente usados. Estima-se que 20 bilhões de comprimidos de aspirina são ingeridos a cada ano nos Estados Unidos. Planejada originalmente para abrandar a dor e aliviar juntas e músculos doloridos, mostrou-se um medicamento altamente complexo, com poderes e limitações inesperados. Descobriu-se que ela reduz a incidência de ataques cardíacos e é eficaz na diminuição da incidência da doença de Alzheimer e câncer do trato digestório. Ao mesmo tempo, entretanto, a aspirina ataca o revestimento estomacal, causando sangramento ou até úlceras, e normalmente causa problemas intestinais.

Uma das formas de ação da aspirina é bloquear uma enzima (um tipo de proteína) chamada COX-2, que promove inflamação, dor e febre. Infelizmente, ela também interfere com a COX-1, uma enzima correlata que produz hormônios essenciais à saúde do estômago e dos rins. Um agente analgésico e antiinflamatório eficiente inibiria o COX-2 sem interferir com o COX-1. O formato da molécula de aspirina é mostrado na Figura 1.22 (a). A aspirina age transferindo parte da sua molécula, conhecida como grupo acetil, para o COX-2, desativando-o. Um substituto da aspirina tem de manter esse aspecto da molécula, o qual é salientado na Figura 1.22 (a). A substituição deve também manter o formato geral e o tamanho da molécula de aspirina, de tal forma a encaixar-se no espaço da enzima do mesmo modo que a aspirina.

Uma variação promissora da molécula de aspirina é mostrada na Figura 1.22 (b). A parte modificada consiste de um átomo de enxofre (amarelo) seguido por uma 'cauda' de átomos de carbonos (preto) ligados a átomos de hidrogênio (branco). Essa molécula é um inibidor em potencial de COX-2 que parece não afetar o COX-1. Essa e outras moléculas de 'superaspirina' devem passar por testes de segurança por períodos longos antes de ser colocadas nas prateleiras das farmácias, mas a tempo de substituir a aspirina e outros medicamentos antiinflamatórios não-esteróides.

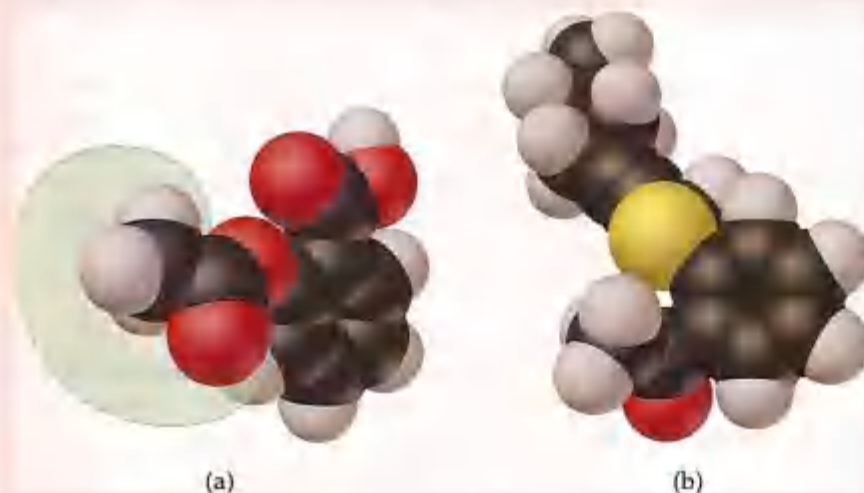



Figura 1.22 (a) Um modelo molecular da aspirina; a parte destacada da molécula é transferida quando a aspirina desativa a enzima COX-2. (b) Modelo molecular de uma nova 'superaspirina' potencial cuja estrutura molecular está relacionada com a da aspirina.

Os termos *densidade* e *peso* algumas vezes causam confusão. Quando uma pessoa diz que o ferro pesa mais que o ar normalmente quer dizer que o ferro tem uma densidade maior do que o ar; 1 kg de ar tem a mesma massa que 1 kg de ferro, mas o ferro ocupa um volume menor, por isso atribui-se a ele densidade maior. Se combinamos dois líquidos que não se misturam, o menos denso flutuará no mais denso.

COMO FAZER 1.4

(a) Se $1{,}00 \times 10^2$ g de mercúrio ocupam um volume de 7,63 cm^3, qual será sua densidade?

(b) Calcule o volume ocupado por 65,0 g de metanol líquido (álcool da madeira) sendo sua densidade 0,791 g/mL.

(c) Qual é a massa em gramas de um cubo de ouro (densidade = 19,32 g/cm^3) de arestas iguais a 2,00 cm?

Solução (a) Foi nos dado massa e volume, logo a Equação 1.3 fornece

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{1{,}00 \times 10^2\ \text{g}}{7{,}36\ \text{cm}^3} = 13{,}6\ \text{g/cm}^3$$

(b) Resolvendo a Equação 1.3 para volume, e usando a massa e a densidade fornecidas, temos

$$\text{Volume} = \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} = \frac{65{,}0\ \text{g}}{0{,}791\ \text{g/mL}} = 82{,}2\ \text{mL}$$

(c) Podemos calcular a massa a partir do volume do cubo e de sua densidade. O volume do cubo pode ser calculado a partir do comprimento de suas arestas:

$$\text{Volume} = (2{,}00\ \text{cm})^3 = (2{,}00)^3\ \text{cm}^3 = 8{,}00\ \text{cm}^3$$

Resolvendo a Equação 1.3 para a massa e substituindo o volume e a densidade fornecidos temos que

$$\text{Massa} = \text{volume} \times \text{densidade} = (8{,}00\ \text{cm}^3)(19{,}32\ \text{g/cm}^3) = 155\ \text{g}$$

PRATIQUE

(a) Calcule a densidade de 374,5 g de uma amostra de cobre considerando que seu volume é 41,8 cm^3. **(b)** Um estudante precisa de 15,0 g de etanol para um experimento. Se a densidade do álcool é 0,789 g/mL, de quantos mililitros de álcool ele precisa? **(c)** Qual é a massa, em gramas, de 25,0 mL de mercúrio (densidade = 13,6 g/mL)?

Respostas: **(a)** 8,96 g/cm^3; **(b)** 19,0 mL; **(c)** 340 g.

1.5 Incerteza na medida

Existem dois tipos de números em um trabalho científico: *números exatos* (aqueles cujos valores são conhecidos com exatidão) e *números inexatos* (aqueles cujos valores têm alguma incerteza). A maioria dos números exatos tem valores definidos. Por exemplo, existem exatamente 12 ovos em uma dúzia, exatamente 1.000 g em um quilograma e exatamente 2,54 cm em uma polegada. O número 1 em qualquer fator de conversão entre unidades, como em 1 m = 1.000 cm ou 1 kg = 2,2046 lb, é também um número exato. Números exatos ainda podem ser resultantes da contagem do número de objetos. Por exemplo, podemos contar o número exato de bolas de gude em um pote ou o número exato de pessoas em uma sala de aula.

Os números obtidos a partir de medidas são sempre *inexatos*. Existem sempre limitações intrínsecas nos equipamentos usados para medir grandezas (erro de equipamentos) e diferenças em medições realizadas com o mesmo instrumento por pessoas diferentes (erro humano). Suponha que dez estudantes com dez balanças diferentes recebam a mesma moeda norte-americana de dez centavos para pesar. As dez medidas variarão muito ligeiramente. As balanças podem estar calibradas de forma um pouco diferente e poderá haver diferenças na leitura que cada estudante faz da massa na balança. Contar números muito grandes de objetos geralmente acarreta erro. Considere, por exemplo, como é difícil obter exatidão nas informações do censo de uma cidade ou da contagem de votos das eleições. Lembre-se: *Sempre existem incertezas em medidas de grandezas.*

Precisão e exatidão

Os termos *precisão* e *exatidão* são normalmente usados no exame de incertezas de valores de medidas. **Precisão** é uma medida do grau de aproximação entre os valores das medidas individuais. **Exatidão** ou **acurácia** indica o grau de aproximação entre as medidas individuais e o valor correto ou 'verdadeiro'. A analogia com os dardos fincados em um alvo ilustrado na Figura 1.23 representa a diferença entre esses dois conceitos.

Figura 1.23 A distribuição de dardos em um alvo ilustra a diferença entre exatidão e precisão.

No laboratório geralmente realizamos várias 'tentativas' diferentes para um mesmo experimento. Alcançamos confiança na exatidão de nossas medidas se chegamos aproximadamente ao mesmo valor em cada uma das vezes. Entretanto, a Figura 1.23 nos lembra de que medidas precisas podem ser inexatas. Por exemplo, se uma balança muito precisa é calibrada de modo satisfatório, as massas que medimos serão constantemente altas ou baixas. Serão inexatas mesmo que sejam precisas.

Algarismos significativos

Suponha que você pese uma moeda norte-americana de dez centavos em uma balança capaz de medir até o mais próximo de 0,0001 g. Você poderá informar a massa como 2,2405 ± 0,0001 g. A notação ± (leia 'mais ou menos') expressa a incerteza de uma medida. Em muitos trabalhos científicos desprezamos a notação ± no entendimento de que existe uma incerteza de no mínimo uma unidade no último dígito da grandeza medida. Isto é, *grandezas medidas são geralmente relatadas de tal modo que apenas o último dígito seja incerto.*

A Figura 1.24 mostra um termômetro com sua coluna líquida entre as marcas da escala. Podemos ler os dígitos exatos da escala e estimar os incertos. A partir das marcas da escala, vemos que o líquido está entre 25 e 30 °C. Podemos estimar que a temperatura seja 27 °C, estando de alguma forma incertos sobre o segundo dígito de nossa medida.

Figura 1.24 Um termômetro com marcação a cada 5 °C. A temperatura está entre 25 e 30 °C e é aproximadamente 27 °C.

Todos os dígitos de uma grandeza medida, incluindo os incertos, são chamados **algarismos significativos**. Uma medida de massa informada como 2,2 g tem dois algarismos significativos, enquanto uma massa informada como 2,2405 g tem cinco algarismos significativos. Quanto maior o número de algarismos significativos, maior é a certeza envolvida na medida.

COMO FAZER 1.5

Qual a diferença entre 4,0 g e 4,00 g?

Solução Muitas pessoas diriam que não há diferenças, mas um cientista perceberia a diferença no número de algarismos significativos das duas medidas. O valor 4,0 g tem dois algarismos significativos, enquanto 4,00 g tem três. Isso implica que a primeira medida tem maior incerteza. Uma massa de 4,0 g indica que a massa está entre 3,9 e 4,1 g; a massa é 4,0 ± 0,1 g. A medida de 4,00 g implica que a massa está entre 3,99 e 4,01 g; a massa é 4,00 ± 0,01 g.

PRATIQUE

Uma balança tem uma precisão de ± 0,001g. Uma amostra que pesa aproximadamente 25 g é colocada nessa balança. Quantos algarismos significativos devem ser informados para esta medida?

Resposta: 5, como na medida 24,995 g.

Em qualquer medida relatada apropriadamente, todos os dígitos diferentes de zero são significativos. Zeros, entretanto, podem ser usados como parte do valor medido ou meramente para alocar a vírgula. Portanto, zeros po-

dem ou não ser significativos, dependendo de como eles aparecem no número. Os seguintes procedimentos descrevem as diferentes situações envolvendo zeros:

1. Zeros entre dígitos diferentes de zero são sempre significativos — 1.005 kg (quatro algarismos significativos); 1,03 cm (três algarismos significativos).
2. Zeros no início de um número nunca são significativos, simplesmente indicam a posição da vírgula — 0,02 g (um algarismo significativo); 0,0026 cm (dois algarismos significativos).
3. Zeros no final de um número e após a vírgula são sempre significativos — 0,0200 g (três algarismos significativos); 3,0 cm (dois algarismos significativos).
4. Quando um número termina em zeros mas não contém vírgula, os zeros podem ou não ser significativos — 130 cm (dois ou três algarismos significativos); 10.300 g (três, quatro ou cinco algarismos significativos).

O uso de notação exponencial (Apêndice A) elimina a ambigüidade em saber se os zeros no final de um número são significativos (regra 4). Por exemplo, uma massa de 10.300 g pode ser escrita em notação exponencial mostrando três, quatro ou cinco algarismos significativos:

$1{,}03 \times 10^4$ g (três algarismos significativos)

$1{,}030 \times 10^4$ g (quatro algarismos significativos)

$1{,}0300 \times 10^4$ g (cinco algarismos significativos)

Nesses números todos os zeros à direita da vírgula são significativos (regras 1 e 3). (Todo algarismo significativo vem antes do expoente; o termo exponencial não aumenta o número de algarismos significativos.)

Números exatos podem ser tratados como tendo um número infinito de algarismos significativos. Essa regra aplica-se a muitas definições entre unidades. Assim, quando dizemos "Existem 12 polegadas em 1 pé", o número 12 é exato e é desnecessário nos preocuparmos com o número de algarismos significativos nele.

COMO FAZER 1.6

Quantos algarismos significativos existem em cada um dos seguintes números (suponha que cada número é uma medida de grandeza): **(a)** 4,003; **(b)** $6{,}023 \times 10^{23}$; **(c)** 5.000?

Solução **(a)** Quatro; os zeros não são algarismos significativos. **(b)** Quatro; o termo exponencial não aumenta o número de algarismos significativos. **(c)** Um, dois, três ou quatro. Nesse caso a ambigüidade poderia ter sido evitada usando a notação exponencial. Assim 5×10^3 tem apenas um algarismo significativo, enquanto $5{,}00 \times 10^3$ tem três.

PRATIQUE

Quantos algarismos significativos existem em cada uma das seguintes medidas: **(a)** 3,549 g; **(b)** $2{,}3 \times 10^4$ cm; **(c)** 0,00134 m^3?

Respostas: **(a)** quatro; **(b)** dois; **(c)** três.

Algarismos significativos em cálculos

Ao usar medidas de grandeza nos cálculos, observe esses pontos: (1) A menor medida exata usada em um cálculo limita a certeza dos cálculos de grandeza. (2) A resposta final para qualquer cálculo deve ser dada com apenas um dígito de maior incerteza.

Para observar atentamente os algarismos significativos nos cálculos, faremos uso freqüente de duas regras. A primeira envolve multiplicação e divisão, e a segunda, adição e subtração. *Na multiplicação e divisão o resultado deve ser informado com o mesmo número de algarismos significativos da medida com o menor número de algarismos significativos*. Quando o resultado contém mais algarismos significativos que o correto, deve ser arredondado.

Por exemplo, a área de um retângulo cujas medidas dos comprimentos dos lados são 6,221 cm e 5,2 cm deve ser relatada como 32 cm^2, mesmo que a calculadora mostre que o resultado do produto de 6,221 e 5,2 tem mais dígitos:

Área = (6,221 cm)(5,2 cm) = 32,3492 cm^2 $\Rightarrow$ arredondamos para 32 cm^2

Arredondamos para dois algarismos significativos porque o menor número preciso — 5,2 cm — tem dois algarismos significativos.

Sempre que arredondar números, preste atenção no dígito mais à esquerda a ser descartado:

1. Se o número mais à esquerda a ser removido é menor que 5, o número antecedente permanece inalterado. Assim, arredondando 7,248 para dois algarismos significativos, teremos 7,2.
2. Se o dígito mais à esquerda a ser removido é maior ou igual a 5, o número precedente aumenta em 1. Arredondando 4,735 para três algarismos significativos, teremos 4,74, e arredondando 2,376 para dois algarismos significativos, teremos 2,4.

As regras usadas para determinar o número de algarismos significativos na adição e na subtração são diferentes daquelas para a multiplicação e para a divisão. *Na adição e na subtração o resultado não pode ter mais casas decimais do que a medida com o menor número de casas decimais.* No exemplo seguinte os dígitos duvidosos aparecem coloridos:

Este número limita	20,4	← uma casa decimal
o número de algarismos	1,322	← três casas decimais
significativos no resultado →	83	← nenhuma casa decimal
	104,722	← arredonda-se para 105 (zero casas decimais)

COMO FAZER 1.7

A largura, o comprimento e a altura de uma caixa são 15,5 cm, 27,3 cm e 5,4 cm, respectivamente. Calcule o volume da caixa usando o número correto de algarismos significativos em sua resposta.

Solução Determina-se o volume de uma caixa multiplicando a largura pelo comprimento e pela altura. Ao informar o resultado, podemos usar tantos algarismos significativos quantos forem os da dimensão com menos algarismos significativos, ou seja, o da altura (dois algarismos significativos):

$$\text{Volume} = \text{largura} \times \text{comprimento} \times \text{altura}$$
$$= (15{,}5\ \text{cm})(27{,}3\ \text{cm})(5{,}4\ \text{cm}) = 2.285{,}01\ \text{cm}^3 \Rightarrow 2{,}3 \times 10^3\ \text{cm}^3$$

Ao usarmos uma calculadora, o mostrador fornece inicialmente 2.285,01, o qual devemos arredondar para dois algarismos significativos. Uma vez que o resultado é 2.300, ele deve ser relatado com notação exponencial padrão, $2{,}3 \times 10^3$, para indicar claramente dois algarismos significativos. Observe que arredondamos o resultado ao final do cálculo.

PRATIQUE

São necessários 10,5 s para um velocista correr 100,00 m. Calcule a velocidade média do velocista em metros por segundo e expresse o resultado com o número correto de algarismos significativos.

Resposta: 9,52 m/s (3 algarismos significativos).

COMO FAZER 1.8

Um gás a 25 °C enche um recipiente com um volume predeterminado de $1{,}05 \times 10^3$ cm^3. Pesou-se o recipiente com o gás encontrando-se uma massa de 837,6 g. O recipiente, quando vazio, tinha uma massa de 836,2 g. Qual a densidade do gás a 25 °C?

Solução Para calcular a densidade devemos saber tanto a massa quanto o volume do gás. A massa do gás é simplesmente a diferença entre as massas do recipiente cheio e vazio: (837,6 – 836,2) g = 1,4 g.

Subtraindo-se os números, determinamos o número de algarismos significativos prestando atenção nas casas decimais. A massa do gás, 1,4 g, tem apenas dois algarismos significativos, apesar de as massas do recipiente terem quatro.

Usando o volume fornecido na questão, $1{,}05 \times 10^3$ cm^3 e a definição de densidade, temos:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{1{,}4\ \text{g}}{1{,}05 \times 10^3\ \text{cm}^3}$$
$$= 1{,}3 \times 10^{-3}\ \text{g/cm}^3 = 0{,}0013\ \text{g/cm}^3$$

Ao dividir os números, determinamos o número de algarismos significativos na nossa resposta levando em consideração o número de algarismos significativos de cada parcela. Há dois algarismos significativos em nossa resposta, correspondendo ao menor número de algarismos significativos nos dois números que formam a razão.

PRATIQUE

Quantos algarismos significativos deve conter a massa de um recipiente a ser medida (com e sem gás) no "Como fazer 1.8" para que a densidade seja calculada com três algarismos significativos?

Resposta: Cinco (para que a diferença nas duas massas tenha três algarismos significativos deve haver duas casas decimais nas massas do recipiente cheio e vazio).

Quando um cálculo envolve dois ou mais passos e você escreve as respostas para os passos intermediários, é necessário manter pelo menos um dígito adicional — a mais do que o número de algarismos significativos — para as respostas intermediárias. Esse procedimento assegura que erros pequenos de arredondamento em cada passo não

se somem e alterem o resultado final. Ao usar uma calculadora, você pode digitar os números um após o outro, arredondando somente a resposta final. Erros de arredondamento cumulativos podem ser responsáveis por diferenças entre os resultados que você obtém e as respostas dadas no livro para os problemas numéricos.

1.6 Análise dimensional

Em todo o livro usamos uma abordagem chamada **análise dimensional** como um apoio na resolução de problemas. Na análise dimensional incluímos as unidades durante todo o cálculo. As unidades são multiplicadas, divididas ou 'canceladas' simultaneamente. A análise dimensional nos ajudará a ter certeza que as soluções para os problemas produzirão as unidades corretas. Além disso, essa análise fornece uma maneira sistemática de resolver muitos problemas numéricos e verificar possíveis erros nas resoluções.

O elemento-chave na utilização de análise dimensional é o correto uso dos fatores de conversão de uma unidade para outra. Um **fator de conversão** é uma fração cujos numerador e denominador são as mesmas grandezas expressas em diferentes unidades. Por exemplo, 2,54 cm e 1 pol. significam o mesmo comprimento, 2,54 cm = 1 pol. Essa relação permite-nos escrever dois fatores de conversão:

$$\frac{2{,}54\ \text{cm}}{1\ \text{pol.}} \quad \text{e} \quad \frac{1\ \text{pol.}}{2{,}54\ \text{cm}}$$

Usamos o primeiro desses fatores para converter polegadas em centímetros. Por exemplo, o comprimento em centímetros de um objeto de 8,50 polegadas de comprimento é dado por:

$$\text{Número de centímetros} = (8{,}50\ \cancel{\text{pol.}})\,\frac{2{,}54\ \text{cm}}{1\ \cancel{\text{pol.}}} = 21{,}6\ \text{cm}$$

Unidade desejada (cm); Unidade dada (pol.)

A unidade polegadas no denominador do fator de conversão cancela a unidade polegadas do valor fornecido (8,50 *polegadas*). O centímetro no numerador do fator de conversão torna-se a unidade da resposta final. Uma vez que o numerador e o denominador de um fator de conversão são iguais, multiplicar qualquer grandeza pelo fator de conversão é equivalente a multiplicá-lo pelo número 1 sem ocorrer nenhuma mudança intrínseca no valor da grandeza. O comprimento 8,50 polegadas é o mesmo que 21,6 cm.

Em geral, iniciamos qualquer conversão examinando as unidades dos dados fornecidos e as unidades desejadas. A seguir nos perguntamos quais fatores de conversão temos disponíveis para levar-nos da unidade da grandeza fornecida para a que desejamos. Quando multiplicamos certa quantidade pelo fator de conversão, as unidades multiplicam-se e dividem-se como a seguir:

$$\text{Unidade dada} \times \frac{\text{unidade desejada}}{\text{unidade dada}} = \text{unidade desejada}$$

Se a unidade desejada não foi obtida nos cálculos, significa que existe um erro em algum lugar. Uma verificação cuidadosa das unidades em geral revela a razão de tal erro.

COMO FAZER 1.9

Se uma mulher tem massa de 115 lb, qual é sua massa em gramas? (Use a relação entre as unidades dada no encarte deste livro.)

Solução Uma vez que queremos passar de lb para g, procuramos uma relação entre essas unidades de massa. Recorrendo ao encarte do livro temos 1lb = 453,6 g. A fim de converter libras em gramas, escrevemos o fator de conversão com gramas no numerador e libras no denominador:

$$\text{Massa em gramas} = (115\ \cancel{\text{lb}})\left(\frac{453{,}6\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{lb}}}\right) = 5{,}22 \times 10^4\ \text{g}$$

A resposta pode ser dada com apenas três algarismos significativos, o número de algarismos significativos em 115 lb.

PRATIQUE

Usando o fator de conversão do encarte deste livro, determine o comprimento em quilômetros de uma corrida automobilística de 500,0 mi.

Resposta: 804,7 km.

Estratégias na química Respostas por estimativa

Uma vez um amigo comentou cinicamente que as calculadoras fazem com que você obtenha a resposta errada com mais rapidez. O que ele estava insinuando com essa observação é que a resposta estará errada a não ser que você use a estratégia correta para resolver o problema e tenha digitado os números corretamente. Entretanto, se você aprender a *estimar* respostas você será capaz de conferir se os resultados dos seus cálculos são razoáveis.

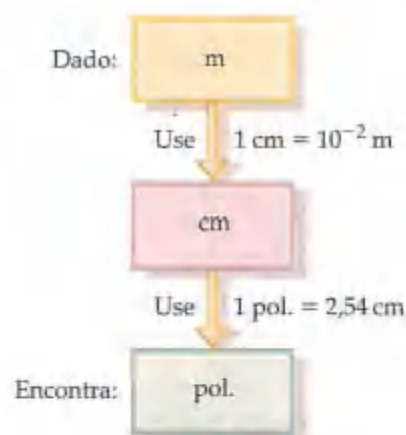
A idéia é fazer um cálculo preliminar usando números que são arredondados de tal modo que a aritmética se torne fácil de resolver sem o uso de calculadora. Geralmente nos referimos a esse método como fazer uma estimativa 'grosseira', no sentido de que, mesmo que você não obtenha a resposta exata, tenha uma noção de sua ordem de grandeza. Ao trabalhar com as unidades usando análise dimensional e respostas estimadas, pode-se conferir rapidamente se as respostas para o cálculo são razoáveis.

Usando dois ou mais fatores de conversão

Geralmente é necessário usar mais de um fator de conversão na resolução de um problema. Por exemplo, suponha que queiramos saber o comprimento em polegadas de um bastão de 8,00 m. A tabela do encarte deste livro não fornece a relação entre metros e polegadas. No entanto, apresenta a relação entre centímetros e polegadas (1 pol. = 2,54 cm). Como temos conhecimento dos prefixos do sistema métrico, sabemos que 1 cm = 10^{-2} m. Logo, podemos converter passo a passo, primeiro de metros para centímetros, em seguida de centímetros para polegadas, como disposto na coluna.

Combinando a grandeza dada (8,00 m) e os dois fatores de conversão, temos:

$$\text{Número de polegadas} = (8{,}00\ \cancel{\text{m}})\left(\frac{100\ \cancel{\text{cm}}}{1\ \cancel{\text{m}}}\right)\left(\frac{1\ \text{pol.}}{1\ \cancel{\text{cm}}}\right) = 315\ \text{pol.}$$

O primeiro fator de conversão é empregado para cancelar metros e converter o comprimento para centímetros. Assim, metros são escritos no denominador, e centímetros, no numerador. O segundo fator de conversão é escrito para cancelar centímetros, portanto tem centímetros no denominador e polegadas, a unidade desejada, no numerador.

COMO FAZER 1.10

A velocidade média de uma molécula de nitrogênio no ar a 25 °C é 515 m/s. Converta essa velocidade para milhas por hora.

Solução Para passar da unidade dada, m/s, para a unidade desejada, mi/h, devemos converter metros para milhas e segundos para horas. Da relação dada no encarte do livro, encontramos que 1 mi = 1,6093 km. Conhecendo os prefixos métricos, sabemos que 1 km = 10^3 m. Assim, podemos converter metros para quilômetros e então converter km para mi. Sabemos que 60 s = 1 min e que 60 min = 1 h. Logo, podemos converter s em min e min em h.

Utilizando primeiro as conversões de distância e depois as de tempo, podemos montar uma equação longa na qual as unidades indesejáveis sejam canceladas:

$$\text{Velocidade em mi/h} = \left(515\ \frac{\cancel{\text{m}}}{\cancel{\text{s}}}\right)\left(\frac{1\ \cancel{\text{km}}}{10^3\ \cancel{\text{m}}}\right)\left(\frac{1\ \text{mi}}{1{,}6093\ \cancel{\text{km}}}\right)\left(\frac{60\ \cancel{\text{s}}}{1\ \cancel{\text{min}}}\right)\left(\frac{60\ \cancel{\text{min}}}{1\ \text{h}}\right)$$

$$= 1{,}15 \times 10^3\ \text{mi/h}$$

Nossa resposta está com as unidades desejadas. Podemos conferir os cálculos utilizando o procedimento de estimativa descrito no quadro "Estratégias na química" já apresentada. A velocidade dada é aproximadamente 500 m/s. Dividindo-a por 1.000 passamos de m para km, resultando em 0,5 km/s. Uma vez que 1 mi é aproximadamente 1,6 km, esta velocidade corresponde a 0,5/1,6 = 0,3 mi/s. Multiplicando esse valor por 60, chegamos a aproximadamente 0,3 × 60 = 20 mi/min. Multiplicando-se outra vez por 60, temos 20 × 60 = 1.200 mi/h. O resultado da solução aproximada (ao redor de 1.200 mi/h) e o da solução detalhada (1.150 mi/h) são bem próximos. A resposta da solução detalhada tem três algarismos significativos, correspondendo ao número de algarismos significativos da velocidade em m/s.

PRATIQUE

Um carro roda 28 mi com um galão de gasolina. Quantos quilômetros ele faz com 1 litro de gasolina?
Resposta: 12 km/L.

Conversões envolvendo volume

Os fatores de conversão mencionados até aqui transformam uma unidade de medida em outra unidade de mesma medida, tal como comprimento em comprimento. Temos também fatores de conversão para passar de uma medida para outra diferente. A densidade de uma substância, por exemplo, pode ser tratada como um fator de conversão entre massa e volume. Suponha que queiramos saber a massa em gramas de duas polegadas cúbicas (2,00 pol.^{3}) de ouro, cuja densidade é 19,3 g/cm^3. A densidade nos dá os seguintes fatores:

$$\frac{19{,}3\ \text{g}}{1\ \text{cm}^3} \quad \text{e} \quad \frac{1\ \text{cm}^3}{19{,}3\ \text{g}}$$

Uma vez que a resposta que queremos é a massa em gramas, constatamos que devemos usar o primeiro desses fatores, que tem massa em gramas no numerador. Entretanto, para usá-lo devemos primeiro converter polegadas cúbicas em centímetros cúbicos. A relação entre pol.^{3} e cm^3 não é dada no encarte deste livro, mas a relação entre polegadas e centímetros é: 1 pol. = 2,54 cm (exatos). Elevando ao cubo ambos os lados da equação, temos (1 pol.)^3 = (2,54 cm)^3, de onde escrevemos o fator de conversão desejado:

$$\frac{(2{,}54\ \text{cm})^3}{(1\ \text{pol.})^3} = \frac{(2{,}54)^3\ \text{cm}^3}{(1)^3\ \text{pol.}^3} = \frac{16{,}39\ \text{cm}^3}{1\ \text{pol.}^3}$$

Observe que tanto os números quanto suas unidades são elevados ao cubo. Além disso, uma vez que 2,54 é um número exato, podemos manter tantos dígitos em (2,54)^3 quantos necessários. Usamos quatro dígitos, um a mais do que na densidade (19,3 g/cm^3). Utilizando os fatores de conversão, podemos resolver o problema:

$$\text{Massa em gramas} = (2{,}00\ \cancel{\text{pol.}^3})\left(\frac{16{,}93\ \cancel{\text{cm}^3}}{1\ \cancel{\text{pol.}^3}}\right)\left(\frac{19{,}3\ \text{g}}{1\ \cancel{\text{cm}^3}}\right) = 633\ \text{g}$$

A resposta final é dada com três algarismos significativos, o mesmo número de algarismos significativos de 2,00 e 19,3.

COMO FAZER 1.11

Qual é a massa em gramas de 1,0 gal de água? A densidade da água é 1,00 g/mL.

Solução Antes de começarmos a resolver este exercício, observemos o seguinte:

1. Foi nos dado 1,00 gal de água.
2. Queremos obter a massa em gramas.
3. Temos os seguintes fatores de conversão dados, ordinariamente conhecidos ou disponíveis no encarte do livro:

$$\frac{1{,}00\ \text{g de água}}{1\ \text{mL de água}} \qquad \frac{1\ \text{L}}{1.000\ \text{mL}} \qquad \frac{1\ \text{L}}{1{,}057\ \text{qt}} \qquad \frac{1\ \text{gal}}{4\ \text{qt}}$$

O primeiro desses fatores de conversão deve ser usado como está (com gramas no numerador) para fornecer o resultado desejado, enquanto o último deve ser invertido para que galões seja cancelado. A solução é dada por:

$$\text{Massa em gramas} = (1{,}00\ \text{gal})\left(\frac{4\ \text{qt}}{1\ \text{gal}}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{1{,}057\ \text{qt}}\right)\left(\frac{1.000\ \text{mL}}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{1{,}00\ \text{g}}{1\ \text{mL}}\right)$$
$$= 3{,}78 \times 10^3\ \text{g de água}$$

As unidades da nossa resposta final estão apropriadas e também cuidamos dos algarismos significativos. Podemos conferir nossos cálculos pelo procedimento de estimativa. Arredondamos 1,057 para 1. Fixando-nos nos números que não são iguais a 1 dá simplesmente $4 \times 1.000 = 4.000$ g, em concordância com os cálculos detalhados.

PRATIQUE

(a) Calcule a massa de 1,00 qt de benzeno considerando sua densidade 0,879 g/mL.
(b) Se o volume de um objeto é dado como 5,0 ft^3, qual é o volume em metros cúbicos?
Respostas: **(a)** 832 g; **(b)** 0,14 m^3.

Estratégias na química A importância da prática

Se você alguma vez já tocou um instrumento musical ou praticou esportes, sabe que os segredos para o sucesso são prática e disciplina. Você não aprende a tocar piano simplesmente ouvindo música e não aprende a jogar basquete simplesmente assistindo aos jogos pela televisão. Do mesmo modo, você não aprende química simplesmente vendo seu professor fazer os experimentos. Em geral, para que você tenha um bom desempenho nas provas, não basta só ler este livro, assistir às aulas ou revisar suas anotações. Sua tarefa não é só entender como alguém usa a química, mas ser capaz de usá-la você mesmo. Isso exige prática regular, e prática regular exige autodisciplina até se tornar um hábito.

Ao longo deste livro, forneceremos exercícios na seção "Como fazer", nos quais as soluções são mostradas em detalhes. Um exercício denominado "Pratique", no qual só a resposta é dada, acompanha esta seção. É importante que você use esses exercícios como auxílio no aprendizado. Os exercícios do final do capítulo fornecem questões adicionais para ajudá-lo a entender a matéria estudada. Os números sublinhados indicam exercícios com respostas no final do livro. Uma revisão de matemática básica é dada no Apêndice A.

Os exercícios Pratique apresentados neste livro e os trabalhos propostos por seu professor constituem a prática mínima necessária para você obter sucesso em seu curso de química. Só fazendo todos os problemas propostos, você enfrentará a variação completa de dificuldades e abrangência que seu professor espera de você para dominar os exames. Não existe substituto para um esforço determinado e talvez prolongado para resolver individualmente os problemas. Entretanto, se você ficar emperrado em um problema, peça ajuda ao seu professor, monitor ou um colega. Demorar tempo excessivo em um único exercício raramente é eficaz, a menos que você o encare como um desafio particular que requer pensamento e esforço extensivo.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 1.1 **Química** é o estudo da composição, estrutura, propriedades e mudanças da **matéria**. A composição da matéria está relacionada com os tipos de **elementos** nela contidos. A estrutura da matéria relaciona-se com a maneira que os **átomos** desses elementos estão arranjados. Uma **molécula** é uma entidade composta de dois ou mais átomos que se unem uns aos outros de forma específica.

Seção 1.2 A matéria existe em três estados físicos, **gás**, **líquido** e **sólido**, os quais são conhecidos como **estados da matéria**. Existem dois tipos de **substâncias puras**: **elementos** e **compostos**. Cada elemento tem um único tipo de átomo e é representado por seu símbolo químico que consiste de uma ou duas letras, sendo a primeira maiúscula. Os compostos consistem de dois ou mais elementos unidos quimicamente. A **lei da composição constante**, também chamada de **lei das proporções definidas**, relata que a composição elementar de um composto puro é sempre a mesma. A maior parte da matéria consiste de uma mistura de substâncias. As **misturas** têm composições variáveis e podem ser homogêneas ou heterogêneas; misturas homogêneas são chamadas de **soluções**.

Seção 1.3 Cada substância tem um conjunto único de **propriedades físicas** e **químicas** que podem ser usadas para identificá-la. Durante uma **mudança física**, a matéria não muda sua composição. **Mudanças de estado** são físicas. Em uma **mudança química (reação química)**, uma substância é transformada em outra quimicamente diferente. **Propriedades intensivas** independem da quantidade de matéria analisada e são usadas para identificar substâncias. **Propriedades extensivas** relacionam-se com a quantidade de substância presente. Diferenças nas propriedades físicas e químicas são usadas para separar substâncias.

O **método científico** é um processo dinâmico usado para responder a questões sobre nosso mundo físico. Observações e experiências levam a **leis científicas**, regras gerais que resumem como a natureza se comporta. As observações também levam a tentativas de explicações ou **hipóteses**. À medida que a hipótese é testada e melhorada, uma **teoria** pode ser desenvolvida.

Seção 1.4 As medidas em química são determinadas pelo **sistema métrico**. Uma ênfase especial é dada a um conjunto particular de unidades métricas chamadas **unidades SI**, as quais são baseadas no metro, no quilograma e no segundo como unidades básicas de comprimento, **massa** e tempo, respectivamente. O sistema métrico emprega um conjunto de prefixos para indicar frações decimais ou múltiplos de uma unidade básica. A escala SI de temperatura é a **escala Kelvin**, apesar de a **escala Celsius** também ser freqüentemente usada. A **densidade** é uma propriedade importante, que é igual a massa dividida por volume.

Seção 1.5 Todas as grandezas de medida são até certo ponto duvidosas. A **precisão** de uma medida indica o grau de proximidade de diferentes medidas de grandeza. A **exatidão** de uma medida indica quão próxima ela está do valor aceitável ou 'verdadeiro'. Os **algarismos significativos** em uma medida de grandeza incluem um dígito estimado, o último dígito da medida. Os algarismos significativos indicam o tamanho da incerteza da medida. Certas regras devem ser seguidas de modo que um cálculo envolvendo medidas de grandeza seja informado com o número apropriado de algarismos significativos.

Seção 1.6 Na abordagem de **análise dimensional** para resolver um problema, observamos atentamente as unidades ao passo que incluímos medidas durante os cálculos. As unidades são multiplicadas, divididas ou canceladas como grandezas algébricas. Obter a unidade correta para o resultado final é uma maneira importante de conferir o método de cálculo. Ao converter unidades e ao resolver outros tipos de problema, **fatores de conversão** podem ser usados. Esses fatores são razões desenvolvidas a partir de relações válidas de outras grandezas equivalentes.

Exercícios

Classificação e propriedades da matéria

1.1 Classifique cada um dos seguintes itens como substância pura ou mistura; no caso de uma mistura, indique se é homogênea ou heterogênea: **(a)** arroz-doce; **(b)** água do mar; **(c)** magnésio; **(d)** gasolina.

1.2 Classifique cada um dos seguintes itens como substância pura ou mistura; no caso de uma mistura, indique se é homogênea ou heterogênea: **(a)** ar; **(b)** suco de tomate; **(c)** cristais de iodo; **(d)** areia.

1.3 Dê o símbolo químico dos seguintes elementos: **(a)** alumínio; **(b)** sódio; **(c)** bromo; **(d)** cobre; **(e)** silício; **(f)** nitrogênio; **(g)** magnésio; **(h)** hélio.

1.4 Dê o símbolo químico dos seguintes elementos: **(a)** carbono; **(b)** potássio; **(c)** cloro; **(d)** zinco; **(e)** fósforo; **(f)** argônio; **(g)** cálcio; **(h)** prata.

1.5 Dê nome aos elementos químicos representados pelos seguintes símbolos: **(a)** H; **(b)** Mg; **(c)** Pb; **(d)** Si; **(e)** F; **(f)** Sn; **(g)** Mn; **(h)** As.

1.6 Dê nome aos elementos químicos representados pelos seguintes símbolos: **(a)** Cr; **(b)** I; **(c)** Li; **(d)** Se; **(e)** Pb; **(f)** V; **(g)** Hg; **(h)** Ga.

1.7 Uma substância branca e sólida A é fortemente aquecida em ausência de ar. Ela decompõe-se para formar uma nova substância branca B e um gás C. O gás tem as mesmas propriedades que o produto obtido quando carbono é queimado com excesso de oxigênio. Baseado nessas observações, podemos determinar se os sólidos A e B são elementos ou compostos? Justifique suas conclusões para cada substância.

1.8 Em 1807 o químico inglês Humphry Davy passou uma corrente elétrica através de hidróxido de potássio fundido e isolou uma substância reativa clara e lustrosa. Ele reivindicou a descoberta de um novo elemento, o qual chamou de potássio. Naquela época, antes da chegada de instrumentos modernos, com base em que uma pessoa poderia afirmar que uma substância era um elemento?

1.9 Faça um desenho, como o da Figura 1.5, mostrando uma mistura homogênea de vapor de água e gás argônio (encontrado como átomos de argônio).

1.10 Faça um desenho, como o da Figura 1.5, mostrando uma mistura heterogênea de alumínio metálico (composto de átomos de alumínio) e gás oxigênio (composto de moléculas contendo dois átomos de oxigênio cada uma).

1.11 No processo de tentar caracterizar uma substância, um químico fez as seguintes observações: A substância é um metal prateado e brilhante, funde a 649 °C e entra em ebulição a 1.105 °C. Sua densidade a 20 °C é 1,738 g/cm3. Queima-se ao ar produzindo uma luz branca intensa. Reage com cloro para produzir um sólido branco quebradiço. Pode ser transformada em folhas finas ou fios. É um bom condutor de eletricidade. Quais dessas características são propriedades físicas e quais são propriedades químicas?

1.12 Leia as seguintes descrições do elemento zinco e indique quais são propriedades físicas e quais são propriedades químicas. O zinco é um metal cinza prateado que se funde a 420 °C. Quando grânulos de zinco são adicionados a ácido sulfúrico diluído, há desprendimento de hidrogênio e o metal dissolve-se. O zinco tem dureza de 2,5 na escala de Mohs e densidade de 7,13 g/cm^3 a 25 °C. Reage lentamente com o gás oxigênio a temperaturas elevadas para formar óxido de zinco, ZnO.

1.13 Caracterize cada um dos seguintes itens como um processo físico ou químico: **(a)** corrosão do alumínio metálico; **(b)** fusão do gelo; **(c)** trituração da aspiri-

na; **(d)** digestão de uma bala; **(e)** explosão da nitroglicerina.

1.14 Um palito de fósforo é aceso e mantido sob um pedaço de metal frio. São feitas as seguintes observações: **(a)** O palito de fósforo queima. **(b)** O metal esquenta. **(c)** A água condensa-se no metal. **(d)** Deposita-se fuligem (carbono) no metal. Quais desses acontecimentos são relativos a mudanças físicas e quais são relativos a mudanças químicas?

1.15 Um béquer contém um líquido transparente e incolor. Se for água, como você determinará se existe sal de cozinha dissolvido? *Não* experimente!

1.16 Sugira uma método de separação em seus dois componentes para cada uma das seguintes misturas: **(a)** açúcar e areia; **(b)** ferro e enxofre.

Unidades de medida

1.17 Qual potência decimal as seguintes abreviaturas representam: **(a)** d; **(b)** c; **(c)** f; **(d)** μ; **(e)** M; **(f)** k; **(g)** n; **(h)** m ou **(i)** p?

1.18 Use os prefixos métricos apropriados para descrever as seguintes medidas sem o uso de expoentes: **(a)** $6,5 \times 10^{-6}$ m; **(b)** $6,35 \times 10^{-4}$ L; **(c)** $2,5 \times 10^{-3}$ L; **(d)** $4,23 \times 10^{-9}$ m^3; **(e)** $12,5 \times 10^{-8}$ kg; **(f)** $3,5 \times 10^{-11}$ s; **(g)** $6,54 \times 10^{9}$ fs.

1.19 Faça as seguintes conversões: **(a)** 25,5 mg para g; **(b)** $4,0 \times 10^{-10}$ m para nm; **(c)** 0,575 mm para μm.

1.20 Converta **(a)** $1,48 \times 10^{2}$ kg para g; **(b)** 0,0023 μm para nm; **(c)** $7,25 \times 10^{-4}$ s para ms.

1.21 Classifique cada um dos seguintes itens como medidas de comprimento, área, volume, massa, densidade, tempo ou temperatura: **(a)** 5 ns; **(b)** 5,5 kg/m^3; **(c)** 0,88 pm; **(d)** 540 km^2; **(e)** 173 K; **(f)** 2 mm^3; **(g)** 23 °C.

1.22 Que tipo de grandeza (por exemplo, comprimento, volume, densidade) as seguintes unidades representam: **(a)** mL; **(b)** cm^2; **(c)** mm^3; **(d)** mg/L; **(e)** ps; **(f)** nm; **(g)** K?

1.23 **(a)** Uma amostra de tetracloreto de carbono, um líquido usado no passado em lavagem a seco, tem uma massa de 39,73 g e um volume de 25,0 mL a 25 °C. Qual sua densidade a essa temperatura? Tetracloreto de carbono flutua na água? (Materiais que são menos densos do que a água flutuam.) **(b)** A densidade da platina a 20 °C é 21,45 g/cm^3. Calcule a massa de 75,00 cm^3 de platina a essa temperatura. **(c)** A densidade do magnésio a 20 °C é 1,738 g/cm^3. Qual é o volume de 87,50 g desse metal a essa temperatura?

1.24 **(a)** Um cubo de ósmio metálico de 1,500 cm de aresta tem uma massa de 76,31 g a 25 °C. Qual é a densidade em g/cm^3 a essa temperatura? **(b)** A densidade do titânio metálico é 4,51 g/cm^3 a 25 °C. Qual massa de titânio desloca 65,8 mL de água a 25 °C? **(c)** A densidade do benzeno a 15 °C é 0,8787 g/mL. Calcule a massa de 0,1500 L de benzeno a essa temperatura.

1.25 **(a)** Para identificar uma substância líquida, um estudante determinou sua densidade. Usando uma proveta, ele mediu 45 mL de uma amostra da substância. Então mediu a massa da amostra tendo encontrado 38,5 g. Ele sabia que a substância tinha de ser álcool isopropílico (densidade 0,785 g/mL) ou tolueno (densidade 0,866 g/mL). Qual é a densidade calculada e a provável identidade da substância? **(b)** Em um experimento é necessário 45,0 g de etilenoglicol, um líquido cuja densidade é 1,114 g/mL. Em vez de pesar a amostra em uma balança, um químico escolhe usar uma proveta. Qual o volume de líquido ele deve usar? **(c)** Um cubo de metal mede 5,00 cm em cada aresta. Se o metal é o níquel, cuja densidade é 8,90 g/cm^3, qual é a massa desse cubo?

1.26 **(a)** Depois que caiu a etiqueta de uma garrafa contendo um líquido límpido que se acredita ser benzeno, um químico mediu a densidade desse líquido para verificar do que se tratava. Uma amostra de 25,0 mL do líquido tinha uma massa de 21,95 g. Um manual de química do tipo do *CRC Handbook of Chemistry and Physics* aponta uma densidade de 0,8787 a 15 °C para o benzeno. A densidade calculada está de acordo com o valor tabelado? **(b)** Necessita-se, para um experimento, de 15,0 g de ciclo-hexano, cuja densidade a 25 °C é 0,7781 g/mL. Qual o volume de ciclo-hexano que deve ser usado? **(c)** Uma bola de chumbo tem 5,0 cm de diâmetro. Qual é a massa da bola se sua densidade é 11,34 g/cm^3? (O volume de uma esfera é $\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$.)

[1.27] O ouro pode ser transformado em lâminas extremamente finas conhecidas como folhas de ouro. Se um pedaço de ouro (densidade = 19,32 g/cm^3) é transformado em uma lâmina medindo 2,4 × 1,0 ft, qual é a espessura média da lâmina em metros? Como pode-se expressar a espessura da lâmina sem o uso de notação exponencial, usando-se um prefixo métrico apropriado?

[1.28] Um bastão cilíndrico feito de silício tem 16,8 cm de comprimento e uma massa de 2,17 kg. A densidade do silício é 2,33 g/cm^3. Qual é o diâmetro do cilindro? (O volume de um cilindro é dado por $\pi r^2 h$, onde r é o raio e h é o comprimento.)

1.29 Faça as seguintes conversões: **(a)** 62 °F para °C; **(b)** 216,7 °C para °F; **(c)** 233 °C para K; **(d)** 315 K para °F; **(e)** 2.500 °F para K.

1.30 **(a)** A temperatura em um dia de verão é 87 °F. Qual é a temperatura em °C? **(b)** O ponto de fusão do brometo de sódio (um sal) é 755 °C. Qual é a temperatura em °F? **(c)** O tolueno congela a −95 °C. Qual é seu ponto de congelamento em kelvins e em graus Fahrenheit? **(d)** Muitos dados científicos são relatados a 25 °C. Qual é essa temperatura em kelvins e em graus Fahrenheit? **(e)** O neônio, elemento gasoso usado na fabricação de placas luminosas, tem um ponto de fusão de −248,6 °C e um ponto de ebulição de −246,1 °C. Quais são essas temperaturas em kelvins?

Incerteza na medida

1.31 Indique quais dos seguintes itens são números exatos: **(a)** a massa de um clipe para papel; **(b)** a área de uma moeda norte-americana de dez centavos; **(c)** o número de polegadas em uma milha; **(d)** o número de onças em uma libra; **(e)** o número de microssegundos em uma semana; **(f)** o número de páginas em um livro.

1.32 Indique quais dos seguintes itens são números exatos: **(a)** a massa de uma lata de café de 32 oz; **(b)** o número de estudantes em uma sala de aula de química; **(c)** a temperatura na superfície do Sol; **(d)** a massa de um selo; **(e)** o número de mililitros em um metro cúbico de água; **(f)** a altura média dos estudantes em sua escola.

1.33 Qual é o comprimento do lápis na figura a seguir? Quantos algarismos significativos existem nessa medida?

1.34 Um termômetro de forno com uma escala circular é mostrado a seguir. Qual é a temperatura marcada na escala? Quantos algarismos significativos existem na medida?

1.35 Qual é o número de algarismos significativos em cada uma das seguintes medidas de grandeza? **(a)** 1.282 kg; **(b)** 0,00296 s; **(c)** 8,070 mm; **(d)** 0,0105 L; **(e)** $9{,}7750 \times 10^{-4}$ cm.

1.36 Indique o número de algarismos significativos em cada uma das seguintes medidas: **(a)** $5{,}404 \times 10^{2}$ km; **(b)** 0,0234 m^2; **(c)** 5,500 cm; **(d)** 430,98 K; **(e)** 204,080 g.

1.37 Arredonde cada um dos seguintes números para quatro algarismos significativos e expresse o resultado em notação exponencial padrão: **(a)** 300,235800; **(b)** 456,500; **(c)** 0,006543210; **(d)** 0,000957830; **(e)** $50{,}778 \times 10^{3}$; **(f)** – 0,035000.

1.38 Arredonde cada um dos seguintes números para três algarismos significativos e expresse o resultado em notação exponencial padrão: **(a)** 143,700; **(b)** 0,09750; **(c)** 890,000; **(d)** $6{,}764 \times 10^{4}$; **(e)** 33.987,22; **(f)** – 6,5559.

1.39 Faça as seguintes operações e expresse sua resposta com o número apropriado de algarismos significativos: **(a)** 21,405 + 5,80; **(b)** 13577 – 21,6; **(c)** $(5{,}03 \times 10^{-4})(3{,}6675)$; **(d)** 0,05770/75,3.

1.40 Faça as seguintes operações e expresse sua resposta com o número apropriado de algarismos significativos: **(a)** 320,55 – (6.104,5/2,3); **(b)** $[(285{,}3 \times 10^{5}) - (1{,}200 \times 10^{3})] \times 2{,}8954$; **(c)** $(0{,}0045 \times 20.000{,}0) + (2.813 \times 12)$; **(d)** $863 \times [1.255 - (3{,}45 \times 108)]$.

Análise dimensional

1.41 Ao fazer conversão de unidades, como você decide qual parte do fator de conversão estará no numerador e qual estará no denominador?

1.42 Usando a informação do encarte, escreva os fatores de conversão necessários para passar de: **(a)** mi para km; **(b)** oz para g; **(c)** qt para L.

1.43 Faça as seguintes conversões: **(a)** 0,076 L para mL; **(b)** $5{,}0 \times 10^{-5}$ m para nm; **(c)** $6{,}88 \times 10^{5}$ ns para s; **(d)** 1,55 kg/m^3 para g/L; **(e)** 5,850 gal/h para L/s.

1.44 **(a)** A velocidade da luz no vácuo é $2{,}998 \times 10^{8}$ m/s. Qual é essa velocidade em km/h? **(b)** Os oceanos contêm aproximadamente $1{,}35 \times 10^{9}$ km^3 de água. Qual é esse volume em litros? **(c)** Um indivíduo com um alto nível de colesterol no sangue apresenta 232 mg de colesterol por 100 mL de sangue. Se o volume total de sangue de uma pessoa é 5,2 L, quantos gramas de colesterol essa pessoa tem?

1.45 Faça as seguintes conversões: **(a)** 5,00 dias para s; **(b)** 0,0550 mi para m; **(c)** US\$1,89/gal para dólares por litro; **(d)** 0,510 in./ms para km/h; **(e)** 22,50 gal/min para L/s; **(f)** 0,02500 ft^3 para cm^3.

1.46 Faça as seguintes conversões: **(a)** 145,7 ft para m; **(b)** 0,570 qt para mL; **(c)** 3,75 μm/s para km/h; **(d)** 3,97 yd^3 para m^3; **(e)** US\$2,99/lb para dólares por kg; **(f)** 9,75lb/ft^3 para g/mL.

1.47 **(a)** Quantos litros de vinho podem ser colocados em um barril cuja capacidade é 31 gal? **(b)** A dose recomendada de Elixophyllin®, um medicamento usado no tratamento da asma, é 6 mg/kg de massa corporal. Calcule a dose em miligramas para uma pessoa de 150 lb. **(c)** Se um automóvel é capaz de rodar 254 mi com 11,2 gal de gasolina, qual é o consumo desse carro em km/L? **(d)** Uma libra de grãos de café produz 50 xícaras de café (4 xícaras = 1qt). Quantos mililitros de café podem ser obtidos de 1 g de grão de café?

1.48 **(a)** Se um carro elétrico é capaz de rodar 225 km com uma única carga, quantas cargas serão necessárias para se viajar de Boston, Massachusetts, para Miami, Flórida, uma distância de 1.486 mi, supondo que se inicie a viagem com uma carga máxima? **(b)** Se uma ave migratória voa a uma velocidade média de 14 m/s, qual é sua velocidade média em mi/h? **(c)** Qual o deslocamento, em litros, de um pistão de motor cujo deslocamento é 450 pol.^{3}? **(d)** Em março de 1989, o *Exxon Valdez* encalhou e derramou 240 mil barris de petróleo cru nas costas do Alasca. Um barril de petróleo é igual a 42 gal. Quantos litros de petróleo foram derramados?

1.49 A densidade do ar a pressão atmosférica normal e 25 °C é 1,19 g/L. Qual é a massa, em quilogramas, do ar em uma sala que mede $12{,}5 \times 15{,}5 \times 8{,}0$ ft?

1.50 A concentração de monóxido de carbono em um apartamento na cidade é 48 $\mu g/m^3$. Qual a massa em gramas de monóxido de carbono presente em uma sala que mede $9,0 \times 14,5 \times 18,8$ ft?

1.51 Uma refinaria de cobre produz um lingote de cobre com massa igual a 150 lb. Se o cobre é transformado em fio cujo diâmetro é 8,25 mm, quantos pés de cobre podem ser obtidos desse lingote? A densidade do cobre é 8,94 g/cm^3.

1.52 O dólar de prata Morgan norte-americano tem uma massa de 26,73 g. A lei obriga que ele tenha 90% de prata e o restante em cobre. **(a)** Quando a moeda foi cunhada no final do século XVII, a prata valia US$ 1,18 por onça troy (31,1 g). A esse preço, qual é o valor da prata no dólar de prata? **(b)** Hoje, a prata é vendida a US$ 5,30 por onça troy. Quantos dólares de prata Morgan são necessários para obter-se US$ 25,00 de prata pura?

1.53 Usando as técnicas de estimativa, determine quais dos seguintes itens é o mais pesado e qual é o mais leve: um saco de 5 lb de batatas, um saco de 5 kg de açúcar ou 1 gal de água (densidade = 1,0 g/mL)?

1.54 Usando as técnicas de estimativa, coloque esses itens em ordem crescente de tamanho: uma corda de 57 cm, um sapato de 14 pol. de comprimento e um cano de 1,1 m.

Exercícios adicionais

1.55 Qual o significado dos termos composição e estrutura quando se referem a matéria?

1.56 Classifique cada um dos seguintes itens como uma substância pura, uma solução ou uma mistura heterogênea: uma moeda de ouro; uma xícara de café; uma prancha de madeira. Quais as ambigüidades existentes em se determinar com clareza a natureza dos materiais descritos?

1.57 **(a)** Qual a diferença entre uma hipótese e uma teoria? **(b)** Explique a diferença entre uma teoria e uma lei científica. Qual delas explica como a matéria se comporta e qual explica por que ela se comporta dessa maneira?

1.58 Uma amostra de ácido ascórbico (Vitamina C), sintetizada no laboratório, contém 1,50 g de carbono e 2,00 g de oxigênio. Outra amostra de ácido ascórbico isolada de frutas cítricas contém 6,35 g de carbono. Quantos gramas de oxigênio ela contém? Em que lei você está se baseando para responder a essa pergunta?

1.59 Dois estudantes determinaram a porcentagem de chumbo em uma amostra como uma prática de laboratório. A porcentagem real é 22,52%. Os resultados dos estudantes para três determinações são os seguintes:
1. 22,52; 22,48; 22,54
2. 22,64; 22,58; 22,62
(a) Calcule a porcentagem média para cada conjunto de dados e diga qual conjunto é mais exato, baseado na média. **(b)** A precisão pode ser julgada examinando-se a média dos desvios do valor médio para cada conjunto de dados. (Calcule o valor médio para cada conjunto de dados, depois calcule a média dos desvios absolutos para cada conjunto.) Qual estudante foi mais preciso?

1.60 O uso dos algarismos significativos em cada uma das seguintes declarações está apropriado? Justifique sua resposta. **(a)** A tiragem de *Seleções* em 1976 foi 17.887.229. **(b)** Existem mais de 1,4 milhões de pessoas nos Estados Unidos com sobrenome Brown. **(c)** A média anual de chuva em São Diego, Califórnia, é 20,54 cm. **(d)** Entre 1978 e 1992, no Canadá, o predomínio de obesidade entre homens subiu de 6,8% para 12,0%.

1.61 O neônio tem um ponto de ebulição de –246,1 °C. Qual é essa temperatura em kelvins? E em °F?

1.62 Dê as unidades SI derivadas para as seguintes grandezas: **(a)** aceleração = distância/tempo^2; **(b)** força = massa × aceleração; **(c)** trabalho = força × distância; **(d)** pressão = força/área; **(e)** potência = trabalho/tempo.

1.63 Um recipiente de 40 lb de musgo em decomposição mede $14 \times 20 \times 30$ in. Um recipiente de 40 lb de material da camada superior do solo tem um volume de 1,9 gal. Calcule as densidades médias do musgo em decomposição e do material da camada superior do solo em g/cm^3. Estaria correto dizer que o musgo em decomposição é mais 'leve' do que o material da camada superior do solo? Explique.

1.64 Pequenas esferas com massas iguais são feitas de chumbo (densidade = 11,3 g/cm^3), prata (10,5 g/cm^3) e alumínio (2,70 g/cm^3). Qual esfera tem o maior diâmetro e qual tem o menor?

1.65 As substâncias líquidas mercúrio (densidade = 13,5 g/mL), água (1,00 g/mL) e ciclo-hexano (0,778 g/mL) não formam solução quando misturadas, mas separam-se em camadas distintas. Esboce a posição relativa dos líquidos em um tubo de ensaio.

1.66 A produção anual de hidróxido de sódio nos Estados Unidos em 1999 foi de 23,2 bilhões de libras. **(a)** Quantos gramas de hidróxido de sódio foram produzidos naquele ano? **(b)** A densidade do hidróxido de sódio é 2,130 g/cm^3. Quantos quilômetros cúbicos foram produzidos?

1.67 **(a)** Você recebe uma garrafa que contém 4,59 cm^3 de um sólido metálico. A massa total da garrafa com o sólido é 35,66 g. A garrafa vazia possui massa igual a 14,23 g. Qual é a densidade do sólido? **(b)** O mercúrio é comercializado por 'frascos', uma unidade que tem 34,5 kg de massa. Qual é o volume de um frasco de mercúrio, sabendo-se que a densidade do mercúrio é 13,6 g/mL? **(c)** Um estudante de graduação tem a idéia de remover uma esfera de pedra decorativa, cujo raio é 28,9 cm, da frente de um prédio do *campus*. Se a densidade da pedra é 3,52 g/cm^3, qual é a massa da esfera? (O volume de uma esfera é $V = (4/3)\pi r^3$.) É provável que ele suma com a pedra sem a ajuda de alguém?

[1.68] Uma amostra de um sólido com massa igual a 32,65 g é colocada em um frasco. Tolueno, um líquido no qual esse sólido é insolúvel, foi adicionado ao frasco até perfazer um volume total de sólido e líquido de 50,00 mL. O sólido e o tolueno juntos pesam 58,58 g. A densidade do tolueno à temperatura do experimento é 0,864 g/mL. Qual é a densidade do sólido?

[1.69] Suponha que você decida definir sua própria escala de temperatura usando os pontos de congelamento (–11,5 °C) e ebulição (197,6 °C) do etilenoglicol. Se você fixa o ponto de congelamento como 0 °G e o ponto de ebulição como 100 °G, qual será o ponto de congelamento da água nessa nova escala?

1.70 Recentemente, um dos autores deste livro completou uma meia-maratona, uma corrida de rua de 13 mi, 192 yd, com o tempo de 1h, 44 min e 18 s. **(a)** Qual a velocidade média do corredor em milhas por hora? **(b)** Qual o ritmo do corredor em minutos e segundos por milha?

1.71 A distância da Terra até a Lua é de aproximadamente 240.000 mi. **(a)** Qual a distância em metros? **(b)** O *Concorde SST* tem uma velocidade aproximadamente igual a 2.400 km/h. Se o *Concorde* pudesse voar para a Lua, quantos segundos ele gastaria?

1.72 A moeda norte-americana de 25 centavos tem massa de 5,67 g e aproximadamente 1,55 mm de espessura. **(a)** Quantas moedas teriam de ser empilhadas para se atingir 575 ft, a altura do monumento de Washington? **(c)** Qual o valor contido nessa pilha? **(d)** Em 1998 o débito americano era de US$ 4,9 trilhões. Quantas pilhas iguais à descrita seriam necessárias para liquidar esse débito?

1.73 Nos Estados Unidos, a água usada para irrigação é medida em pés-acre. Um pé-acre de água é o suficiente para cobrir exatamente 1 ft de profundidade. Um acre é 4.840 ft^2. Um pé-acre de água é o suficiente para abastecer duas famílias normais por um ano. Água dessalinizada custa aproximadamente US$ 2.480 por pé-acre. **(a)** Qual o custo por litro da água dessalinizada? **(b)** Qual seria o custo por dia de uma família se essa fosse a única fonte de água?

[1.74] Um recipiente cilíndrico de raio r e altura h tem um volume de $\pi r^2 h$. **(a)** Calcule o volume em centímetros cúbicos de um cilindro com raio de 3,55 cm e altura de 75,3 cm. **(b)** Calcule o volume em metros cúbicos de um cilindro cuja altura é 22,5 pol. e cujo diâmetro é 12,9 pol. **(c)** Calcule a massa em quilogramas de um volume de mercúrio igual ao volume do cilindro do item (b). A densidade do mercúrio é 13,6 g/cm^3.

[1.75] Um tubo cilíndrico de vidro com 15,0 cm de comprimento, fechado de um lado, é abastecido com etanol. A massa de etanol necessária para encher o tubo é 11,86 g. A densidade do etanol é 0,789 g/mL. Calcule o diâmetro interno do tubo, em centímetros.

[1.76] O ouro é misturado com outros metais para aumentar sua dureza e fabricar jóias. **(a)** Considere um pedaço de uma jóia de ouro que pese 9,85 g e tenha um volume de 0,675 cm^3. A jóia contém apenas ouro e prata, cujas densidades são 19,3 g/cm^3 e 10,5 g/cm^3, respectivamente. Supondo que o volume total da jóia é a soma dos volumes de ouro e prata que ela contém, calcule a porcentagem de ouro (em massa) na jóia. **(b)** A quantidade relativa de ouro em uma liga é geralmente expressa em unidades de quilates. O ouro puro tem 24 quilates, e a porcentagem de ouro na liga é dada como uma porcentagem desse valor. Por exemplo, uma liga com 50% de ouro tem 12 quilates. Dê a pureza da jóia de ouro em quilates.

[1.77] Suponha que você receba uma amostra de um líquido homogêneo. O que você faria para determinar se a amostra é uma solução ou uma substância pura?

[1.78] A cromatografia (Figura 1.14) é um método simples, porém confiável, para separar uma mistura em suas substâncias constituintes. Suponha que você está usando a cromatografia para separar uma mistura de duas substâncias. Como você sabe se a separação foi bem-sucedida? Você pode propor uma maneira de qualificar – se boa ou ruim – a separação?

[1.79] Você é designado para separar certo material granulado, que tem densidade de 3,62 g/cm^3, de um material granulado não desejado que tem uma densidade de 2,04 g/cm^3. Você quer fazer isso agitando a mistura em um líquido no qual o material mais pesado afunda e o mais leve flutua. Um sólido flutuará em qualquer líquido que seja mais denso. Usando um "manual" de química, encontre a densidade das seguintes substâncias: tetracloreto de carbono, hexano, benzeno e iodeto de metila. Supondo que não existam interações entre o líquido e os sólidos, qual desses líquidos servirá para seu propósito?

[1.80] Os conceitos de exatidão e precisão não são fáceis de compreender. Aqui estão dois conjuntos de estudos: **(a)** Determinou-se a massa de um padrão de peso secundário pesando-o em uma balança muito precisa sob condições laboratoriais cuidadosamente controladas. Tomou-se a média de 18 medidas diferentes como o peso-padrão. **(b)** Entrevistou-se um grupo de 10 mil homens com idades entre 50 e 55 anos para determinar uma relação entre calorias ingeridas e nível de colesterol no sangue. O questionário da entrevista é bem detalhado, inquirindo os entrevistados sobre sua alimentação, se fumam, o que bebem e assim por diante. Os resultados são relatados mostrando que, para homens de certo estilo de vida análogo, existe 40% de chance do nível de colesterol no sangue ser acima de 230 para os que consomem mais de 40 calorias por grama do peso corporal por dia, comparado com os que consomem menos de 30 calorias por grama de peso corporal por dia.

Discuta e compare esses dois estudos em termos de precisão e exatidão dos resultados em cada caso. Como os estudos se distinguem conceitualmente de modo a afetar a exatidão e a precisão de uma dada medida? Em cada um dos estudos, qual o fator que não pode ser controlado e que poderia afetar a exatidão e a precisão? Quais medidas, de forma geral, podem ser tomadas para se atingir precisão e exatidão melhores?

Capítulo 2

Átomos, Moléculas e Íons

Figura 2.1 John Dalton (1766–1844) era filho de um tapeceiro inglês pobre. Dalton começou a dar aulas quando tinha 12 anos. Passou a maior parte de sua vida em Manchester, onde lecionou tanto na escola secundária quanto na faculdade. Durante toda sua vida seu interesse em meteorologia o conduziu a estudar gases e, conseqüentemente, química. Estudava a teoria atômica eventualmente.

ATIVIDADES
Postulados da teoria atômica, Proporções múltiplas

ANIMAÇÃO
Proporções múltiplas

Mais tarde, Platão e Aristóteles formularam a hipótese de que não poderia haver partículas indivisíveis. A visão 'atômica' da matéria enfraqueceu-se por vários séculos, durante os quais a filosofia aristotélica dominou a cultura ocidental.

A noção sobre átomos ressurgiu na Europa durante o século XVII, quando os cientistas tentaram explicar as propriedades dos gases. O ar é composto de algo invisível e em constante movimento; podemos sentir o movimento do vento contra nós, por exemplo. É natural imaginar que partículas indivisíveis muito pequenas originam esses efeitos familiares. Isaac Newton, o mais famoso cientista de seu tempo, defendeu a idéia da existência de átomos. Mas pensar em átomos nesse sentido é diferente de pensar em átomos como os componentes *químicos* fundamentais da natureza. Quando os químicos aprenderam a medir a quantidade de matéria que reagia com outra para formar uma nova substância, a base para a teoria atômica estava proposta. Essa teoria surgiu durante o período 1803–1807 no trabalho de um professor inglês, John Dalton (Figura 2.1). Argumentando a partir de um grande número de observações, Dalton estabeleceu os seguintes postulados:

1. Cada elemento é composto de partes extremamente pequenas chamadas átomos.
2. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos; os átomos de diferentes elementos são diferentes e têm diferentes propriedades (e também diferentes massas).
3. Os átomos de um elemento não se convertem em diferentes tipos de átomos por meio de reações químicas; os átomos não são criados nem destruídos nas reações químicas.
4. Os compostos são formados quando átomos de mais de um elemento se combinam; um determinado composto tem sempre o mesmo número relativo dos mesmos tipos de átomos.

De acordo com a teoria atômica de Dalton, átomos são os componentes básicos da matéria. Eles são as menores partes de um elemento que mantêm a identidade química desse elemento. (Seção 1.1) Como observado nos postulados da teoria de Dalton, um elemento é composto de apenas uma espécie de átomo, enquanto um composto contém átomos de dois ou mais elementos.

A teoria de Dalton explica várias leis simples de combinação química que eram conhecidas naquela época. Uma delas era a *lei da composição constante* (Seção 1.2): em determinado composto o número relativo de átomos e seus tipos são constantes. Essa lei é a base do Postulado 4 de Dalton. Outra lei química fundamental era a *lei da conservação da massa* (também conhecida como *lei da conservação de matéria*): a massa total dos materiais presentes depois da reação química é igual à massa total antes da reação. Essa lei é baseada no Postulado 3. Dalton propôs que os átomos se rearranjam para produzir novas combinações químicas.

Uma boa teoria não deve explicar apenas os fatos conhecidos, mas também prever os novos. Dalton usou sua teoria para deduzir a *lei das proporções múltiplas*: se dois elementos, A e B, se combinam para formar mais de um composto, as massas de B, que podem se combinar com a massa de A, estão na proporção de números inteiros pequenos. Podemos ilustrar essa lei considerando as substâncias água e água oxigenada, as quais se compõem de hidrogênio e oxigênio. Na formação de água, 8,0 g de oxigênio combinam-se com 1,0 g de hidrogênio. Na água oxigenada existem 16,0 g de oxigênio para 1,0 g de hidrogênio. Em outras palavras, a proporção da massa de oxigênio por grama de hidrogênio nos dois compostos é 2:1. Usando a teoria atômica, podemos concluir que a água oxigenada contém duas vezes mais átomos de oxigênio por átomos de hidrogênio do que a água.

2.2 A descoberta da estrutura atômica

Dalton chegou à sua conclusão sobre átomos com base nas observações químicas no universo macroscópico do laboratório. Nem ele nem quem o seguiu durante séculos depois da publicação de seu trabalho teve evidências

diretas da existência dos átomos. Hoje, entretanto, podemos usar novos instrumentos poderosos para medir as propriedades de átomos individuais e até fornecer imagens deles (Figura 2.2).

À medida que os cientistas começaram a desenvolver métodos para uma investigação mais detalhada da natureza da matéria, o átomo, que se supunha indivisível, começou a mostrar sinais de ser uma estrutura mais complexa. Sabemos hoje que o átomo é composto de **partículas subatômicas** ainda menores. Antes de resumirmos o modelo da estrutura atômica atual, consideraremos rapidamente um pouco as descobertas marcantes que levaram a esse modelo. Veremos que o átomo é composto em parte por partículas carregadas eletricamente, algumas com carga positiva (+) e outras com carga negativa (–). Ao examinar o desenvolvimento do nosso modelo atômico atual, lembre-se de uma afirmação simples sobre o comportamento de partículas carregadas em relação a outras: *partículas com a mesma carga repelem-se, enquanto partículas com cargas diferentes atraem-se.*

Figura 2.2 Uma imagem da superfície de um semicondutor GaAs (arseneto de gálio) obtida pela técnica chamada microscopia eletrônica de túnel. A cor foi adicionada à imagem por computador para distinguir os átomos de gálio (esferas azuis) do arsênio (esferas vermelhas).

Raios catódicos e elétrons

Em meados do século XVII, os cientistas começaram a estudar descarga elétrica através de tubos parcialmente evacuados (tubos bombeados até quase esgotar-se o ar), como os mostrados na Figura 2.3. Uma alta voltagem produzia radiação dentro do tubo. Essa radiação tornou-se conhecida como **raios catódicos** porque originava-se no eletrodo negativo, ou catodo. Apesar de os raios em si não poderem ser vistos, seus movimentos podiam ser detectados porque os raios faziam com que certos materiais, inclusive o vidro, apresentassem fluorescência ou emitissem luz. (Tubos de imagem de televisão são tubos de raios catódicos; uma imagem de televisão é o resultado da fluorescência da tela do aparelho.)

Os cientistas defendiam opiniões divergentes sobre a natureza dos raios catódicos. Não era muito claro inicialmente se os raios eram uma nova forma de radiação ou mais propriamente consistiam de um jato de partículas. Experimentos mostraram que os raios catódicos eram desviados por campos elétricos ou magnéticos, sugerindo que continham certa carga elétrica [Figura 2.3 (c)]. O cientista britânico J. J. Thomson observou muitas propriedades dos raios, inclusive o fato de que sua natureza é a mesma independentemente da identidade do material do catodo, e que uma lâmina metálica exposta a raios catódicos adquire carga elétrica negativa. Em um artigo publicado em 1897, ele apresentou suas observações e concluiu que os raios catódicos são jatos de partículas com massa, carregadas negativamente. O artigo de Thomsom é conhecido como a 'descoberta' daquilo que chamamos de *elétron.*

Thomson construiu um tubo de raios catódicos com uma tela fluorescente, como aquele mostrado na Figura 2.4, de modo que ele pôde medir de maneira quantitativa os efeitos de campos elétricos e magnéticos no jato fino de elétrons que passava através de um orifício em um eletrodo carregado positivamente. Essas medidas possibilitaram calcular um valor de $1{,}76 \times 10^8$ coulomb[1] por grama para a proporção de carga elétrica do elétron em relação a sua massa.

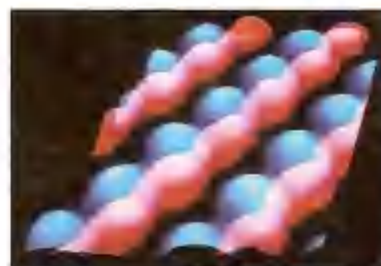
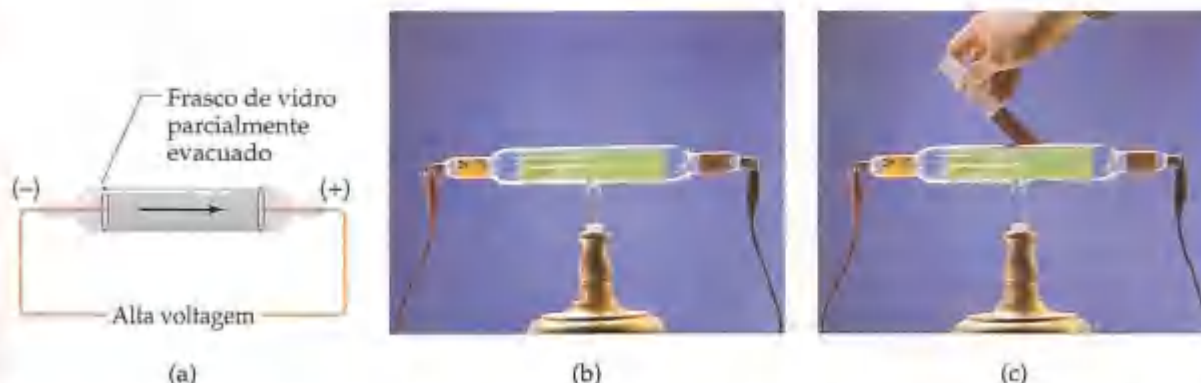
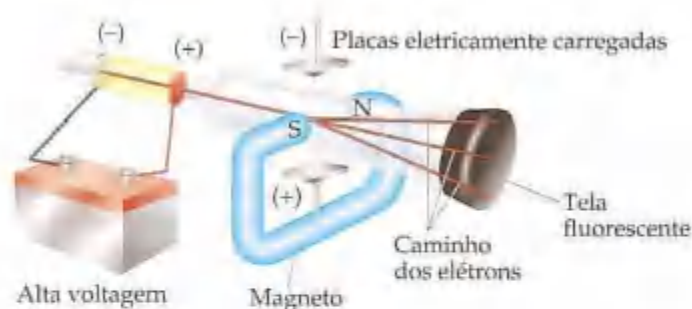



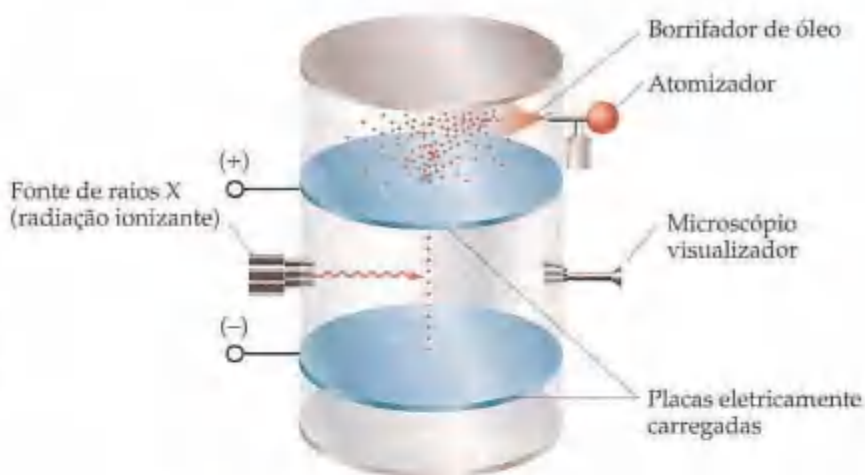
Figura 2.3 (a) Em um tubo de raios catódicos, os elétrons movem-se do eletrodo negativo (catodo) para o eletrodo positivo (anodo). (b) Uma foto do tubo de raios catódicos contendo uma tela fluorescente para mostrar o caminho dos raios catódicos. (c) A rota dos raios catódicos é desviada pela presença de um magneto.

1 O coulomb (C) é a unidade de carga elétrica no SI.

Figura 2.4 Tubos de raios catódicos com campos magnéticos e elétricos perpendiculares. Os raios catódicos (elétrons) originam-se na placa negativa à esquerda e são acelerados em direção à placa positiva, que tem um orifício no centro. Um feixe de elétrons passa através do orifício e é desviado pelos campos magnéticos e elétricos. A razão carga-massa dos elétrons pode ser determinada pela medida dos efeitos dos campos magnéticos e elétricos na direção do feixe.

Uma vez que a proporção carga–massa do elétron era conhecida, medir sua carga ou sua massa revelaria o valor de outras quantidades. Em 1909 Robert Millikan (1868–1953), da Universidade de Chicago, conseguiu medir com êxito a carga de um elétron realizando o que é conhecido como "experimento da gota de óleo de Millikan" (Figura 2.5). Ele pôde, então, calcular a massa do elétron usando seu valor experimental para a carga, $1{,}60 \times 10^{-19}$ C, e a proporção carga–massa, $1{,}76 \times 10^{8}$ C/g:

ANIMAÇÃO
Experimento da gota de óleo de Millikan

$$\text{Massa do elétron} = \frac{1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C}}{1{,}76 \times 10^{8}\ \text{C/g}} = 9{,}10 \times 10^{-28}\ \text{g}$$

Figura 2.5 Uma representação do instrumento de Millikan usado para medir a carga do elétron. Pequenas gotas de óleo, as quais capturam elétrons extras, são deixadas cair entre duas placas carregadas eletricamente. Millikan monitorou as gotas medindo como a voltagem nas placas afetava a velocidade de queda. A partir desses dados ele calculou as cargas nas gotas. Seu experimento mostrou que as cargas eram sempre múltiplos inteiros de $1{,}60 \times 10^{-19}$ C, o que ele deduziu ser a carga de um único elétron.

Usando valores um pouco mais exatos, o valor aceito atualmente para a massa do elétron é $9{,}10939 \times 10^{-28}$ g. Essa massa é aproximadamente 2 mil vezes menor que a do hidrogênio, o átomo mais leve.

Radioatividade

Em 1896, o cientista francês Henri Becquerel (1852–1908) estava estudando o mineral urânio, conhecido como *blenda resinosa*, quando descobriu que ele espontaneamente emitia radiação de alta energia. Essa emissão espontânea de radiação é chamada de **radioatividade**. Com a sugestão de Becquerel, Marie Curie (Figura 2.6) e seu marido, Pierre, começaram experimentos para isolar os componentes radioativos do mineral.

Estudos posteriores sobre a natureza da radioatividade, principalmente os do cientista britânico Ernest Rutherford (Figure 2.7), revelaram três tipos de radiação: radiações alfa (α), beta (β) e gama (γ). Cada tipo difere um do outro quanto a sua reação a um campo elétrico, como mostrado na Figura 2.8. O caminho das radiações α e β é desviado pelo campo elétrico, apesar de estar em sentidos opostos, enquanto a radiação γ não é afetada.

Rutherford mostrou que os raios α e β consistem de partículas de movimento rápido nomeadas partículas α e β. Na realidade, partículas β são elétrons em alta velocidade e podem ser consideradas o análogo radioativo dos raios catódicos; portanto, são atraídas para a placa positiva. As partículas α são muito mais compactas do que as partículas β e têm cargas positivas; portanto, são atraídas para a placa negativa. Em unidades de carga de elétron, partículas β têm carga de 1–, e partículas α têm carga de 2+. Rutherford mostrou posteriormente que partículas α combinam-se com

Figura 2.6 Marie Sklodowska Curie (1867–1934). Quando M. Curie apresentou sua tese de doutorado, esta foi descrita como a melhor contribuição individual de todas as teses na história da ciência. Entre outras coisas, dois novos elementos, polônio e rádio, tinham sido descobertos. Em 1903, Henri Becquerel, M. Curie e seu marido, Pierre, dividiram o prêmio Nobel de Física. Em 1911, M. Curie ganhou seu segundo prêmio Nobel, desta vez de Química.

ANIMAÇÃO
Separação dos raios alfa, beta e gama

Figura 2.7 Ernest Rutherford (1871–1937), a quem Einstein atribuiu o título de "o segundo Newton", nasceu e foi educado na Nova Zelândia. Em 1895, ele foi o primeiro estudante estrangeiro do Laboratório Cavendish na Universidade de Cambridge na Inglaterra, onde trabalhou com J. J. Thomson. Em 1898, ele tornou-se membro do corpo docente da Universidade McGill, em Montreal. Enquanto esteve em McGill, Rutherford fez a pesquisa em radioatividade que o levou a ganhar o prêmio Nobel de Química em 1908. Em 1907, Rutherford retornou à Inglaterra para se tornar docente da Universidade de Manchester, onde em 1910 executou seu famoso experimento de dispersão de partículas α, o qual o conduziu ao modelo nuclear do átomo. Em 1992, a Nova Zelândia homenageou Rutherford colocando seu retrato, com sua medalha de prêmio Nobel, na nota de $100 neozelandesa.

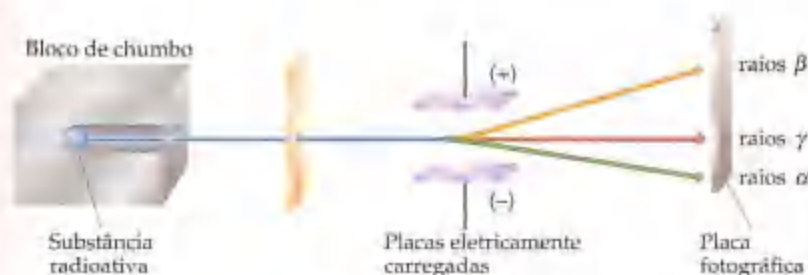



Figura 2.8 Comportamento dos raios alfa (α), beta (β) e gama (γ) em um campo elétrico.

elétrons para formar átomos de hélio. Além disso, ele concluiu que a radiação γ é de alta energia, similar à dos raios X; ela não consiste de partículas e não possui carga. Abordaremos radioatividade em maiores detalhes no Capítulo 21.

O átomo com núcleo

Com o crescimento das evidências de que o átomo era composto de partículas ainda menores, deu-se mais atenção a como as partículas se uniriam. No início do século XX, Thomson argumentou que já que os elétrons compreendiam apenas uma pequena fração de massa de um átomo, eles provavelmente seriam responsáveis por uma fração igualmente pequena do tamanho do átomo. Ele propôs que o átomo consistia em uma esfera positiva uniforme de matéria, na qual os elétrons estavam incrustados, como mostrado na Figura 2.9.

Esse modelo, chamado de modelo "pudim de ameixa", nome dado em homenagem a uma tradicional sobremesa inglesa, teve uma vida muito curta.

Em 1910, Rutherford e seus colaboradores realizaram um experimento que contestava o modelo de Thomson. Rutherford estava estudando os ângulos em que as partículas α eram dispersadas à medida que elas passavam por uma folha de ouro de poucas milhares de camadas atômicas de espessura (Figura 2.10). Ele e seus colaboradores descobriram que quase todas as partículas α passavam direto através da folha sem dispersão. Descobriu-se que uma pequena porcentagem dispersava-se na ordem de um grau, o que era coerente com o modelo atômico de Thomson. Apenas por preciosismo, Rutherford sugeriu que Ernest Marsden, um estudante de graduação que trabalhava em seu laboratório, procurasse com afinco por evidências de dispersão com ângulos grandes. Para completa surpresa de todos, observou-se uma pequena quantidade de partículas que se dispersavam em ângulos grandes. Algumas partículas foram refletidas até para trás, na direção de onde provinham. A explicação para esses resultados não foi imediatamente óbvia, mas eles eram claramente incoerentes com o modelo "pudim de ameixa" de Thomson.

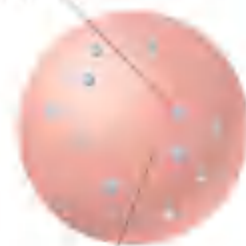



Figura 2.9 Modelo "pudim de ameixa" do átomo de J. J. Thomson. Ele imaginou que os pequenos elétrons estariam embutidos no átomo como passas em um pudim ou como sementes em uma melancia. Ernest Rutherford provou que o modelo dele estava errado.

Figura 2.10 Experimento de Rutherford sobre espalhamento de partículas α.

ANIMAÇÃO
Experimento de Rutherford: átomo nuclear

Por volta de 1911, Rutherford conseguiu explicar essas observaçõe, postulando que a maioria da massa do átomo e toda a sua carga positiva residiam em uma região muito pequena e extremamente densa, que ele chamou de **núcleo**. A maior parte do volume total do átomo é espaço vazio, no qual os elétrons movem-se ao redor do núcleo. No experimento de dispersão α, a maioria das partículas α passa diretamente através da folha porque elas não encontram o minúsculo núcleo e simplesmente passam pelo espaço vazio do átomo. Ocasionalmente uma partícula α entra na vizinhança de um núcleo do ouro. A repulsão entre o núcleo altamente carregado do ouro e as partículas α é forte o suficiente para refletir a partícula α menos densa, como mostrado na Figura 2.11.

Estudos experimentais subseqüentes levaram à descoberta de ambas as partículas no núcleo, as partículas positivas (*prótons*) e as partículas neutras (*nêutrons*). Os prótons foram descobertos em 1919 por Rutherford. Os nêutrons foram descobertos em 1923 pelo cientista britânico James Chadwick (1891–1972). Aprofundaremos o estudo de partículas na Seção 2.3.

Figura 2.11 Modelo de Rutherford explicando o espalhamento de partículas α (Fig. 2.10). A lâmina de ouro tem a espessura de vários milhares de átomos. Quando uma partícula α colide com o núcleo de ouro (ou passa muito próximo dele), ela é fortemente repelida. A partícula α, que possui menos massa, é desviada de seu caminho por interações repulsivas.

2.3 A visão moderna da estrutura atômica

Desde o tempo de Rutherford, os físicos têm aprendido muito sobre a composição detalhada do núcleo atômico. No curso dessas descobertas, a lista de partículas que compõem o núcleo tem crescido muito e continua a crescer. Como químicos, podemos adotar uma visão muito simples do átomo porque apenas três partículas subatômicas — **próton, nêutron** e **elétron** — influenciam o comportamento químico.

A carga de um elétron é $-1{,}602 \times 10^{-19}$ C, e a do próton é $+1{,}602 \times 10^{-19}$ C. A quantidade $1{,}602 \times 10^{-19}$ C é chamada de carga eletrônica. Por conveniência, as cargas atômicas e subatômicas são normalmente expressas em múltiplos desta carga em vez de em coulombs. Assim, a carga do elétron é 1–, e a do pró-

ton, 1+. Nêutrons não têm carga e, por conseqüência, são eletricamente neutros (daí seu nome). *Os átomos têm um número igual de elétrons e prótons; logo, eles têm uma carga elétrica líquida neutra.*

Prótons e nêutrons são encontrados no núcleo do átomo, que, como proposto por Rutherford, é extremamente pequeno. A maior parte do volume atômico é o espaço no qual o elétron é encontrado. Eles são atraídos pelos prótons no núcleo pela força que existe entre as partículas de cargas elétricas opostas. Nos capítulos seguintes veremos que o poder da força de atração entre elétrons e núcleo pode ser usado para explicar muitas das diferenças entre os vários elementos.

Os átomos têm massas extremamente pequenas. A massa do átomo mais pesado conhecido, por exemplo, é da ordem de 4×10^{-22} g. Uma vez que seria incômodo expressar massas tão pequenas em gramas, usamos a **unidade de massa atômica** ou *u*. Uma *u* é igual a $1{,}66054 \times 10^{-24}$ g. As massas de prótons e nêutrons são aproximadamente iguais, e ambas são muito maiores do que a do elétron: um próton tem uma massa de 1,0073 *u*, um nêutron, de 1,0087 *u*, e um elétron, de $5{,}486 \times 10^{-4}$ *u*. Seriam necessários 1.836 elétrons para igualar a massa de um próton, logo o núcleo contém a maior parte da massa de um átomo. A Tabela 2.1 mostra as cargas e massas das partículas subatômicas. Falaremos mais sobre massas atômicas na Seção 2.4.

Os átomos são extremamente pequenos. A maioria deles tem diâmetro entre 1×10^{-10} m e 5×10^{-10} m, ou 100–500 pm. Uma unidade de comprimento conveniente, embora não reconhecida pelo SI, usada para expressar dimensões atômicas é o **angström** (Å). Um angström é igual a 10^{-10} m. Os átomos têm diâmetros na ordem de 1-5 Å. O diâmetro do átomo de cloro, por exemplo, é de 200 pm, ou 2,0 Å. Tanto picômetros quanto angströms são comumente usados para expressar as dimensões de átomos e moléculas.

O quadro " Como fazer 2.1" ilustra ainda mais como átomos muito pequenos são comparados com objetos mais familiares.

COMO FAZER 2.1

O diâmetro de uma moeda de um centavo norte-americana é 19 mm. O diâmetro de uma átomo de prata (Ag) é apenas 2,88 Å. Quantos átomos de prata podem ser arranjados lado a lado em uma linha reta ao longo do diâmetro de uma moeda de um centavo?

Solução Queremos saber o número de átomos de prata (Ag). Usamos a relação 1 átomo de Ag = 2,88 Å como um fator de conversão relacionando o número de átomos e a distância. Logo, podemos começar com o diâmetro da moeda de um centavo, primeiro convertendo essa distância em angströms e depois usando o diâmetro do átomo de Ag para converter a distância em números de átomos de Ag:

$$\text{Átomos de Ag} = (19\ \text{mm})\left(\frac{10^{-3}\ \text{m}}{1\ \text{mm}}\right)\left(\frac{1\ \text{Å}}{10^{-10}\ \text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{átomo de Ag}}{2{,}88\ \text{Å}}\right) = 6{,}6 \times 10^{7}\ \text{átomos de Ag}$$

Isto é, 66 milhões de átomos de prata podem ser acomodados lado a lado no diâmetro de uma moeda de um centavo!

PRATIQUE

O diâmetro de um átomo de carbono é 1,54 Å. (**a**) Expresse esse diâmetro em picômetros. (**b**) Quantos átomos de carbono poderiam ser alinhados lado a lado em uma linha reta pela extensão de um traço de lápis de 0,20 mm de largura?

Respostas: (**a**) 154 pm; (**b**) $1{,}3 \times 10^{6}$ átomos de C.

Os diâmetros de núcleos atômicos são da ordem de 10^{-4} Å, somente uma pequena fração do diâmetro de um átomo como um todo. Você pode estimar os tamanhos relativos do átomo e de seu núcleo imaginando que, se o átomo fosse tão grande como um estádio de futebol, o núcleo seria do tamanho de uma bolinha de gude. Uma vez que o minúsculo núcleo carrega a maioria da massa de um átomo em um volume tão pequeno, ele tem uma incrível densidade — da ordem de $10^{13} - 10^{14}$ g/cm^3. Uma caixa de fósforo cheia de material com uma densidade dessas

TABELA 2.1 Comparação entre prótons, nêutrons e elétrons

Partículas	Carga	Massa (*u*)
Próton	Positiva (1+)	1,0073
Nêutron	Nenhuma (neutra)	1,0087
Elétron	Negativa (1–)	$5{,}486 \times 10^{-4}$

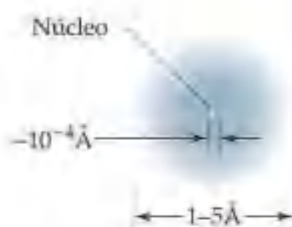



Figura 2.12 Vista do corte transversal através do centro de um átomo. O núcleo, o qual contém prótons e nêutrons, é o local onde praticamente toda a massa do átomo está concentrada. O resto do átomo é o espaço no qual os elétrons, carregados negativamente e mais leves, se localizam.

pesaria mais de 2,5 bilhões de toneladas! Astrofísicos têm sugerido que o interior de uma estrela cadente pode ter uma densidade próxima disso.

Uma ilustração do átomo que incorpora essas características que acabamos de discutir é mostrada na Figura 2.12. Os elétrons, que ocupam a maior parte do volume do átomo, têm o papel mais relevante nas reações químicas. A importância de representar a região contendo os elétrons como uma nuvem vaga se tornará evidente nos capítulos seguintes, quando consideraremos as energias e arranjos espaciais dos elétrons.

Isótopos, números atômicos e números de massa

O que torna um átomo de um elemento diferente de um átomo de outro elemento? *Todos os átomos de um elemento têm o mesmo número de prótons no núcleo.* O número específico de prótons é diferente para variados elementos. Além disso, pelo fato de um átomo não ter carga elétrica líquida, seu número de elétrons deve ser igual ao número de prótons. Todos os átomos do elemento carbono, por exemplo, têm seis prótons e seis elétrons. A maioria dos átomos de carbono também tem seis nêutrons, apesar de alguns terem mais e outros, menos.

Os átomos de um dado elemento cujo número de nêutrons difere e, conseqüentemente, de massa também, são chamados de **isótopos**. O símbolo $^{12}_{6}C$ ou simplesmente ^{12}C (lê-se: "carbono doze", carbono-12) representa o átomo de carbono com seis prótons e seis nêutrons. O número de prótons, chamado de **número atômico**, é mostrado pelo índice inferior. O número atômico de cada elemento é apresentado com o nome e o símbolo de cada elemento no encarte que acompanha o livro. Já que todos os átomos de um dado elemento apresentam o mesmo número atômico, o índice inferior é redundante, portanto, em geral omitido. O índice superior é chamado **número de massa**; ele é o número total de prótons mais nêutrons em um átomo. Alguns átomos de carbono, por exemplo, têm seis prótons e oito nêutrons, sendo representados como ^{14}C (lê-se: "carbono quatorze"). Vários isótopos do carbono são relacionados na Tabela 2.2.

Geralmente usaremos a notação com índice inferior e índice superior apenas quando nos referirmos a um isótopo específico de um elemento. Um átomo de um isótopo específico é chamado **nuclídeo**. Um átomo de ^{14}C é descrito como um nuclídeo ^{14}C.

ATIVIDADES
Simbologia dos elementos, Isótopos do hidrogênio, Simbologia dos isótopos

TABELA 2.2 Alguns isótopos do carbono[a]

Símbolo	Número de prótons	Número de elétrons	Número de nêutrons
^{11}C	6	6	5
^{12}C	6	6	6
^{13}C	6	6	7
^{14}C	6	6	8

[a] Quase 99% do carbono encontrado na natureza é ^{12}C.

Um olhar mais de perto Forças básicas

Existem na natureza quatro forças básicas, ou interações, conhecidas: gravidade, eletromagnetismo, forças nucleares fortes e forças nucleares fracas. *Forças gravitacionais* são forças atrativas que atuam entre todos os objetos na proporção de suas massas. Forças gravitacionais entre átomos ou partículas subatômicas são tão pequenas que elas não têm conseqüência química.

Forças eletromagnéticas são forças atrativas e repulsivas que atuam entre objetos carregados elétrica ou magneticamente. Forças elétricas e magnéticas estão intrinsecamente relacionadas. Forças elétricas são de importância fundamental no entendimento do comportamento químico dos átomos. O valor da força entre duas partículas carregadas é dado pela *lei de Coulomb*: $F = kQ_1Q_2/d^2$, onde Q_1 e Q_2 são os valores das cargas nas duas partículas, d é a distância entre seus centros e k é uma constante determinada pelas unidades para Q e d. Um valor negativo para a força indica atração, enquanto um valor positivo, repulsão.

Todos os núcleos, exceto o do átomo de hidrogênio, contêm dois ou mais prótons. Uma vez que cargas iguais se repelem, a repulsão elétrica faria com que os prótons se separassem do núcleo se uma força atrativa mais forte não os mantivesse juntos. Essa força é chamada *força nuclear forte* e atua entre partículas subatômicas, como no núcleo. Nessa distância essa força é mais forte do que a força elétrica, por isso o núcleo as mantém juntas. A *força nuclear fraca* é mais fraca do que a força elétrica, mas mais forte do que a gravidade. Sabemos de sua existência apenas porque ela se mostra em certos tipos de radioatividade.

Todos os átomos são constituídos de prótons, nêutrons e elétrons. Uma vez que essas partículas são as mesmas em todos os átomos, a diferença entre átomos de elementos distintos (ouro e oxigênio, por exemplo) deve-se única e exclusivamente à diferença no número de partículas subatômicas de cada átomo. Podemos considerar um átomo como a menor amostra de um elemento, pois a quebra de um átomo em partículas subatômicas destrói sua identidade.

COMO FAZER 2.2

Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em um átomo de ^{197}Au?

Solução O índice superior 197 é o número de massa, a soma do número de prótons e nêutrons. De acordo com a lista dos elementos dada no encarte deste livro, o ouro tem número atômico 79. Conseqüentemente, um átomo de ^{197}Au tem 79 prótons, 79 elétrons e 197 – 79 = 118 nêutrons.

PRATIQUE

Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem no átomo de ^{138}Ba?

Resposta: 56 prótons, 56 elétrons e 82 nêutrons.

COMO FAZER 2.3

O magnésio tem três isótopos com massas 24, 25 e 26. **(a)** Escreva o símbolo químico completo para cada um deles. **(b)** Quantos nêutrons existem no nuclídeo de cada um dos isótopos?

Solução **(a)** O magnésio tem número atômico 12, logo todos os átomos de magnésio contêm 12 prótons e 12 elétrons. Os três isótopos são, portanto, representados por $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$ e $^{26}_{12}Mg$. **(b)** O número de nêutrons em cada isótopo é o número de massa menos o número de prótons. O número de nêutrons em cada um dos nuclídeos de cada isótopo é, portanto, 12, 13 e 14, respectivamente.

PRATIQUE

Dê o símbolo químico completo para o nuclídeo que contém 82 prótons, 82 elétrons e 126 nêutrons.

Resposta: $^{208}_{82}Pb$

2.4 Pesos atômicos ou massas atômicas

Os átomos são pequenos pedaços de matéria, portanto têm massa. Como mostrado na Seção 2.1, um postulado importante da teoria atômica de Dalton é que a massa se conserva durante as reações químicas. Muito do que sabemos sobre reações químicas e comportamento das substâncias tem sido derivado de medidas acuradas das massas de átomos e moléculas (e coleções macroscópicas de átomos e moléculas) que sofrem modificações. As chances de você já ter usado medidas de massa em algum momento do seu curso de laboratório para monitorar mudanças que ocorrem em reações químicas são grandes. Nesta seção abordaremos a escala de massa usada para átomos e aprensentaremos o conceito de *pesos atômicos*. Na Seção 3.3, ampliaremos esses conceitos para mostrar como as massas atômicas são usadas para determinar as massas dos compostos e seus *pesos moleculares*.

A escala de massa atômica

Embora os cientistas do século XIX não soubessem nada sobre partículas subatômicas, estavam cientes de que os átomos de diferentes elementos tinham diferentes massas. Eles descobriram, por exemplo, que cada 100,0 g de água contém 11,1 g de hidrogênio e 88,9 g de oxigênio. Logo, a água contém 88,9/11,1 = 8 vezes mais oxigênio, por massa, que hidrogênio. Ao entender que a água contém dois átomos de hidrogênio para cada átomo de oxigênio, eles concluíram que um átomo de oxigênio deve ter 2 × 8 = 16 vezes mais massa que um átomo de hidrogênio. Ao hidrogênio, o átomo mais leve, foi arbitrariamente atribuída uma massa relativa 1 (sem unidades), e as massas atômicas de outros elementos foram inicialmente determinadas em relação a esse valor. Assim, ao oxigênio foi atribuída a massa atômica de 16.

Hoje podemos determinar as massas individuais dos átomos com um alto grau de precisão. Por exemplo, sabemos que o átomo de ^{1}H tem massa $1{,}6735 \times 10^{-24}$ g e o átomo de ^{16}O tem massa $2{,}6560 \times 10^{-23}$ g. Como visto na Seção 2.3, é conveniente usar a *unidade de massa atômica* (u) quando lidamos com massas extremamente pequenas:

$$1\ u = 1{,}66054 \times 10^{-24}\ \text{g} \quad \text{e} \quad 1\ \text{g} = 6{,}02214 \times 10^{23}\ u$$

A u é atualmente definida fixando uma massa de exatamente 12 u para um átomo do isótopo ^{12}C de carbono. Nesta unidade a massa do nuclídeo é ^{1}H é 1,0078 u e a do nuclídeo ^{16}O, 15,9949 u.

Massas atômicas médias

A maioria dos elementos são encontrados na natureza como mistura de isótopos. Podemos determinar a *massa atômica média* de um elemento usando as massas de seus vários isótopos e suas abundâncias relativas. O carbono encontrado na natureza, por exemplo, é composto de 98,93% de ^{12}C e 1,07% de ^{13}C. As massas desses nuclídeos são

Um olhar mais de perto O espectrômetro de massa

O mais direto e acurado meio de determinar os pesos atômicos e moleculares é produzido pelo espectrômetro de massa (Figura 2.13). Uma amostra gasosa é introduzida em A e bombardeada por um feixe de elétrons de alta energia em B. As colisões entre os elétrons e os átomos ou moléculas do gás produzem íons positivos, a maioria com carga 1+. Esses íons são acelerados em direção a uma grade de arame carregada (C). Depois que passam pela grade, eles encontram duas fendas que permitem a passagem apenas de um feixe muito fino de íons. Esse feixe então passa entre os pólos de um magneto, que desvia os íons para um caminho curvo, à medida que os elétrons são desviados por um campo magnético (Figura 2.4). Para íons com a mesma carga, o grau de desvio depende da massa — quanto maior a massa do íon, menor o desvio. Os íons são, dessa forma, separados de acordo com suas massas. Trocando-se a força do campo magnético ou a voltagem de aceleração na grade carregada negativamente, íons de massas variadas podem ser selecionados para entrar no detector no final do instrumento.

Um gráfico de intensidade do sinal do detector contra a massa do íon é chamado *espectro de massa*. O espectro de massa de átomos de cloro, mostrado na Figura 2.14, revela a presença de dois isótopos. A análise de um espectro de massa fornece tanto as massas dos íons que atingem o detector quanto suas abundâncias relativas. As abundâncias são obtidas das intensidades de seus sinais. Conhecendo a massa atômica e a abundância de cada isótopo, pode-se calcular a massa atômica média de um elemento, como mostrado no Exercício Modelo 2.4.

Os espectrômetros de massa são atualmente muito utilizados para identificar compostos químicos e analisar misturas de substâncias. Quando uma molécula perde elétrons, ela se desintegra, formando uma gama de fragmentos carregados positivamente. Os espectrômetros de massa medem as massas desses fragmentos, produzindo uma impressão digital química da molécula e fornecendo indícios de como os átomos estavam ligados entre si na molécula original. Assim, um químico pode usar essa técnica para determinar a estrutura molecular de um novo composto sintetizado ou para identificar um poluente no ambiente.

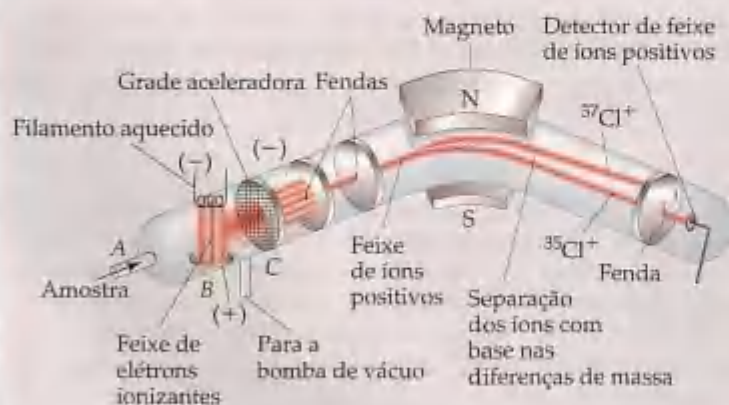



Figura 2.13 Diagrama de um espectrômetro de massa, ajustado para detectar íons $^{35}Cl^+$. Os íons mais pesados, $^{37}Cl^+$, não são desviados o suficiente para que atinjam o detector.

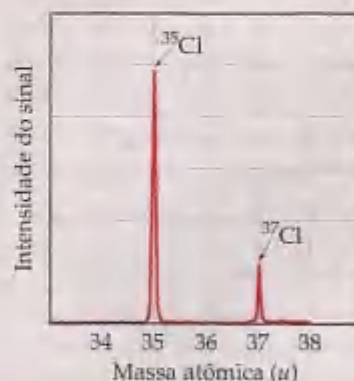



Figura 2.14 Espectro de massa do cloro atômico.

12 u (exatamente) e 13,00335 u, respectivamente. Calculamos a massa atômica média do carbono a partir da abundância fracionada de cada isótopo e a massa daquele isótopo:

$$(0{,}9893)(12\ u) + (0{,}0107)(13{,}00335\ u) = 12{,}01\ u$$

A massa atômica média de cada elemento (expressa em u) é também conhecida como seu **peso atômico**. Embora o termo *massa atômica média* seja o mais apropriado, e o termo mais simples *massa atômica*, o mais freqüentemente usado, o termo *peso atômico* é mais comum. Os pesos atômicos dos elementos estão listados tanto na tabela periódica quanto na tabela dos elementos, as quais são encontradas na contracapa inicial deste texto.

COMO FAZER 2.4

O cloro encontrado na natureza é constituído de 75,78% de ^{35}Cl, que tem massa atômica 34,969 u, e 24,22% de ^{37}Cl, que tem massa atômica 36,966 u. Calcule a massa atômica média (ou seja, o peso atômico) do cloro.

Solução A massa atômica média é encontrada multiplicando-se a abundância de cada isótopo por sua massa atômica e somando-se esses produtos. Uma vez que 75,78% = 0,7578 e 24,22% = 0,2422, temos:

$$\text{Massa atômica média} = (0{,}7578)(34{,}969\ u) + (0{,}2422)(36{,}966\ u)$$
$$= 26{,}50\ u + 8{,}953\ u$$
$$= 35{,}45\ u$$

Esta resposta faz sentido: a massa atômica média do Cl está entre as massas dos dois isótopos e é mais próxima do valor do ^{35}Cl, que é o isótopo mais abundante.

PRATIQUE

Três isótopos do silício são encontrados na natureza: ^{28}Si (92,23%), que tem massa atômica 27,97693 u; ^{29}Si (4,68%), que tem massa 28,97649 u; e ^{30}Si (3,09%), que tem massa 29,97377 u. Calcule o peso atômico do silício.

Resposta: 28,09 u

2.5 A tabela periódica

A teoria atômica de Dalton preparou o terreno para um vigoroso crescimento na experimentação química durante o início do século XIX. Como o corpo das observações químicas cresceu e a lista dos elementos expandiu, foram feitas tentativas para encontrar padrões regulares no comportamento químico. Esses esforços culminaram no desenvolvimento da tabela periódica em 1869. Teremos muito mais para dizer sobre a tabela periódica nos capítulos seguintes, mas ela é tão importante e útil que você deve familiarizar-se com ela agora: você aprenderá rapidamente que *a tabela periódica é a mais importante ferramenta que os químicos usam para organizar e lembrar fatos químicos.*

Muitos elementos mostram similaridades muito fortes entre si. Por exemplo, lítio (Li), sódio (Na) e potássio (K) são todos metais macios e muito reativos. O elemento hélio (He), neônio (Ne) e argônio (Ar) são gases não-reativos. Se os elementos são organizados em ordem crescente de número atômico, observa-se que suas propriedades químicas e físicas mostram um padrão repetitivo ou periódico. Por exemplo, cada um dos metais macios e reativos — lítio, sódio e potássio — vem imediatamente depois daqueles gases não-reativos — hélio, neônio e argônio — como mostrado na Figura 2.15. A organização dos elementos em ordem crescente de número atômico, com elementos tendo propriedades similares colocados nas colunas verticais, é conhecida como **tabela periódica**. A tabela periódica é apresentada na Figura 2.16 e é também fornecida no encarte que acompanha o livro. Para cada elemento

Figura 2.15 O arranjo dos elementos pelo número atômico ilustra o padrão periódico ou repetitivo das propriedades, que é a base da tabela periódica.

1A 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		114		116		

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Metais

Metalóides

Não-metais

ATIVIDADE
Tabela periódica

Figura 2.16 Tabela periódica dos elementos com a divisão dos elementos em metais, metalóides e não-metais.

na tabela, o número atômico e o símbolo atômico são dados. O peso atômico (massa atômica média) em geral também é dado; como no seguinte registro típico para o potássio:

Você pode notar variações muito pequenas nas tabelas periódicas de um livro para outro ou entre as das salas de aula e as dos livros. Essas diferenças são apenas uma questão de estilo, ou com relação à informação em particular incluída na tabela; não existem, portanto, diferenças fundamentais.

Os elementos em uma coluna da tabela periódica são conhecidos como um **grupo** ou **família**. A maneira como os grupos são chamados é de certa forma arbitrário, e três diferentes esquemas de nomes são comumente utilizados, dois dos quais são mostrados na Figura 2.16. O grupo de nomes superior, que têm designações A e B, é amplamente utilizado na América do Norte. Números romanos em vez de arábicos são em geral adotados nesse sistema. Grupo 7A, por exemplo, é normalmente chamado de VIIA. Os europeus usam uma convenção similar que numera as colunas de 1A até 8A e então de 1B até 8B; assim, o grupo encabeçado pelo flúor (F) recebe o nome de 7B (ou VIIB) em vez de 7A. No esforço de eliminar essa confusão, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac) propôs uma convenção na qual os grupos são numerados de 1 até 18 sem as designações de A e B, como mostrado no grupo inferior de nomes no alto da tabela, na Figura 2.16. Aqui, ainda usaremos a convenção norte-americana tradicional.

Elementos que pertencem ao mesmo grupo geralmente apresentam algumas similaridades em suas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, os 'metais de cunhagem' — cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au) — pertencem ao grupo 1B. Como o próprio nome sugere, os metais de cunhagem são usados no mundo inteiro para a fabricação de moedas. Vários outros grupos na tabela periódica também têm nomes, como mostrado na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 Nomes de alguns grupos da tabela periódica

Grupo	Nome	Elementos
1A	Metais alcalinos	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
2A	Metais alcalinos terrosos	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
6A	Calcogênios	O, S, Se, Te, Po
7A	Halogênios	F, Cl, Br, I, At
8A	Gases nobres (ou gases raros)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Aprenderemos nos capítulos 6 e 7 que os elementos em um grupo da tabela periódica têm propriedades similares porque apresentam o mesmo tipo de organização dos elétrons na periferia dos átomos. Entretanto, não precisamos esperar até lá para fazer um bom uso da tabela periódica; afinal de contas, a tabela periódica foi inventada por químicos que não sabiam nada sobre elétrons! Podemos usá-la, como eles planejavam, para relacionar os comportamentos dos elementos e ajudar na lembrança de vários fatos. Descobriremos que é muito útil recorrer à tabela periódica freqüentemente quando estudarmos o restante deste capítulo.

Todos os elementos do lado esquerdo e do meio da tabela (com exceção do hidrogênio) são **elementos metálicos**, ou metais. A maioria dos elementos é metálica. Os metais compartilham várias propriedades características, como brilho e altas condutividades elétricas e térmicas. Todos os metais, com exceção do mercúrio (Hg), são sólidos à temperatura ambiente. Os metais estão separados dos **elementos não-metálicos** por uma linha diagonal semelhante a uma escada que vai do boro (B) ao astatino (At), como mostrado na Figura 2.16. O hidrogênio, apesar de estar do lado esquerdo da tabela periódica, é um não-metal. À temperatura ambiente alguns dos não-metais são gasosos, outros são líquidos e outros, sólidos. Eles geralmente diferem dos metais na aparência (Figura 2.17) e em outras propriedades físicas. Muitos dos elementos que estão na borda que separa os metais dos não-metais, como o antimônio (Sb), têm propriedades que estão entre as dos metais e as dos não-metais. Esses elementos são em geral chamados de **metalóides**.

Figura 2.17 Alguns exemplos familiares de metais e não-metais. Os não-metais (à esquerda, inferior) são enxofre (pó amarelo), iodo (cristais brilhantes, escuros), bromo (líquido marrom-avermelhado e vapor em frasco de vidro) e três exemplos de carbono (pó de carvão preto, diamantes e grafite no lápis). Os metais estão na forma de uma chave inglesa de alumínio, cano de cobre, bala de chumbo, moedas de prata e pepitas de ouro.

COMO FAZER 2.5

Quais os dois elementos dos seguintes você acha que mostra as maiores similaridades em suas propriedades físicas e químicas: B, Ca, F, He, Mg, P?

Solução Os elementos de um mesmo grupo da tabela periódica são os que provavelmente exibirão propriedades químicas e físicas semelhantes. Portanto, espera-se que sejam Ca e Mg, pois eles estão no mesmo grupo da tabela periódica (grupo 2A, os metais alcalinos terrosos).

PRATIQUE

Localize o Na (sódio) e o Br (bromo) na tabela periódica. Dê o número atômico de cada um e classifique-os como metal, metalóide ou não-metal.

Resposta: Na, número atômico 11, é um metal; Br, número atômico 35, é um não-metal.

2.6 Moléculas e compostos moleculares

O átomo é a menor amostra representativa de um elemento, mas somente os gases nobres são normalmente encontrados na natureza como átomos isolados. A maior parte da matéria é composta de moléculas ou íons, as quais são formadas por átomos. Examinaremos as moléculas aqui, e os íons na Seção 2.7.

Um olhar mais de perto Glenn Seaborg e a história do seabórgio

Até 1940 a tabela periódica terminava no urânio, elemento número 92. Desde então, nenhum cientista teve maior influência na tabela periódica do que Glenn Seaborg (1912–1999). Seaborg (Figura 2.18) tornou-se docente do Departamento de Química da Universidade da Califórnia, Berkeley, em 1937. Em 1940, ele e seus colegas Edwin McMillan, Arthur Wahl e Joseph Kennedy obtiveram sucesso em isolar o plutônio (Pu) como um produto da reação do urânio com nêutrons. Falaremos sobre reações desse tipo, chamadas *reações nucleares*, no Capítulo 21. Também discutiremos o principal papel desempenhado pelo plutônio nas reações de fissão nuclear, como as que ocorrem em usinas nucleares e bombas atômicas.

Durante o período de 1944 a 1958, Seaborg e seus colaboradores também obtiveram êxito ao identificar os elementos com números atômicos 95 a 102 como produtos de reações nucleares. Esses elementos são radioativos e não se encontram na natureza; eles só podem ser sintetizados via reações nucleares. Por seus esforços em identificar os elementos depois do urânio (os elementos *transurânicos*), McMillan e Seaborg dividiram o prêmio Nobel de Química em 1951.

De 1961 a 1971 Seaborg foi chefe da Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos (atualmente Departamento de Energia). Nesse posto ele teve importante papel ao estabelecer tratados internacionais para limitar o teste de armas nucleares. No seu retorno a Berkeley, ele fez parte da equipe que, em 1974, identificou pela primeira vez o elemento de número 106; essa descoberta foi comprovada por outra equipe de Berkeley em 1993. Em 1994, para exaltar as muitas contribuições de Seaborg para a descoberta de novos elementos, a Sociedade Americana de Química propôs que o elemento de número 106 fosse chamado 'seabórgio', sugerindo o símbolo Sg. Após vários anos de controvérsia a respeito de se um elemento poderia ser nomeado em homenagem a uma pessoa em vida, o nome seabórgio foi oficialmente adotado pela Iupac em 1997, e Seaborg tornou-se a primeira pessoa a ter um elemento com seu nome em vida. A Iupac nomeou também o elemento 105 'dúbnio' (símbolo químico Db) em homenagem a um laboratório nuclear em Dubna, na Rússia, que competiu com o laboratório de Berkeley na descoberta de vários elementos.

Figura 2.18 Glenn Seaborg em Berkeley, em 1941, usando um contador Geiger para tentar detectar a radiação produzida pelo plutônio. Contadores Geiger serão abordados na Seção 21.5.

A **molécula** é reunião de dois ou mais átomos ligados firmemente entre si. O 'pacote' de átomos resultante comporta-se em vários aspectos como um objeto único e inconfundível. Abordaremos as forças que mantêm os átomos unidos (a ligação química) nos capítulos 8 e 9.

Moléculas e fórmulas químicas

Muitos elementos são encontrados na natureza na forma molecular; isto é, dois ou mais átomos do mesmo tipo estão ligados entre si. Por exemplo, o oxigênio, encontrado normalmente no ar, compõe-se de moléculas que contêm dois átomos de oxigênio. Representamos essa forma molecular do oxigênio pela **fórmula química** O_2 (lê-se: "ó dois"). O índice inferior na fórmula nos diz que dois átomos de oxigênio estão presentes em cada molécula. A molécula constituída de dois átomos é chamada de **molécula diatômica**. O oxigênio também existe em outra forma molecular conhecida como *ozônio*. Moléculas de ozônio são constituídas de três átomos de oxigênio, logo sua fórmula é O_3. Ainda que oxigênio (O_2) 'normal' e ozônio sejam ambos compostos formados apenas por átomos de oxigênio, exibem propriedades químicas e físicas bem diferentes. Por exemplo, O_2 é essencial para a vida, mas O_3 é tóxico; O_2 é inodoro, enquanto O_3 tem um cheiro pungente pronunciado.

Os elementos em geral encontrados como moléculas diatômicas são hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios. Suas localizações na tabela periódica são mostradas na Figura 2.19. Quando falamos das substâncias hidrogênio, queremos dizer H_2, a menos que indiquemos explicitamente o contrário. De maneira análoga, quando falamos oxigênio, nitrogênio ou qualquer halogênio, estamos nos referindo a O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2 ou I_2. Desse modo, as propriedades do oxigênio e hidrogênio listadas na Tabela 2.3 são as do O_2 e do H_2. Outras formas menos comuns desses elementos comportam-se de maneira muito diferente.

Compostos constituídos por moléculas são chamados **compostos moleculares** e contêm mais de um tipo de átomo. Uma molécula de água, por exemplo, constitui-se de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio.

Figura 2.19 Elementos comuns que existem como moléculas diatômicas à temperatura ambiente.

Ela é conseqüentemente representada pela fórmula química H_2O. A ausência de um índice inferior no O indica um átomo de O por molécula de água. Outro composto constituído desses mesmos elementos (em diferentes proporções relativas) é o peróxido de hidrogênio, H_2O_2. As propriedades desses dois compostos são muito diferentes.

Várias moléculas comuns estão mostradas na Figura 2.20. Observe como a composição de cada composto é dada por sua fórmula química. Note também que essas substâncias são compostas apenas por elementos não-metálicos. *A maioria das substâncias moleculares que encontraremos contém apenas não-metais.*

Figura 2.20 Representação de algumas moléculas simples comuns.

Fórmulas moleculares e mínimas

Fórmulas químicas que indicam os números e tipos efetivos de átomos em uma molécula são chamadas **fórmulas moleculares.** (As fórmulas na Figura 2.20 são fórmulas moleculares.) Fórmulas químicas que dão somente o número relativo de átomos de cada tipo em uma molécula são chamadas **fórmulas mínimas.** Os índices inferiores em uma fórmula mínima são sempre os menores números inteiros proporcionais possíveis. A fórmula molecular para o peróxido de hidrogênio é H_2O_2, por exemplo, enquanto a fórmula mínima é HO. A fórmula molecular do etileno é C_2H_4;, logo, sua fórmula mínima é CH_2. Para muitas substâncias, a fórmula molecular e a fórmula mínima são idênticas, como no caso da água, H_2O.

As fórmulas moleculares fornecem muito mais informações sobre as moléculas do que as fórmulas mínimas. Quando sabemos a fórmula molecular de um composto, podemos determinar sua fórmula mínima. Entretanto, o contrário não é verdadeiro; se conhecemos a fórmula mínima de uma substância, não podemos determinar sua fórmula molecular, a menos que tenhamos mais informações. Então por que os químicos se preocupam com fórmulas mínimas? Como veremos no Capítulo 3, certos métodos comuns para analisar substâncias conduzem somente às fórmulas mínimas. Uma vez que ela é conhecida, experimentos adicionais podem dar a informação necessária para converter a fórmula mínima em molecular. Além disso, existem substâncias, como as formas mais comuns do elemento carbono, que não existem como moléculas isoladas. Para essas substâncias, devemos confiar nas fórmulas mínimas. Dessa forma, o carbono é representado pelo símbolo C, que é sua fórmula mínima.

COMO FAZER 2.6

Escreva as fórmulas mínimas para as seguintes moléculas: **(a)** glicose, substância conhecida também como açúcar do sangue ou dextrose, cuja fórmula molecular é $C_6H_{12}O_6$; **(b)** óxido nitroso, substância usada como anestésico e comumente chamada gás hilariante, cuja fórmula molecular é N_2O.

Solução **(a)** Os índices inferiores de uma fórmula mínima são os menores números inteiros proporcionais. As menores proporções são obtidas dividindo-se cada índice inferior pelo maior fator comum, neste caso, 6. A fórmula mínima resultante para a glicose é CH_2O.

(b) Uma vez que os índices inferiores em N_2O já são os menores números inteiros, a fórmula mínima para o óxido nitroso é igual à sua fórmula molecular, N_2O.

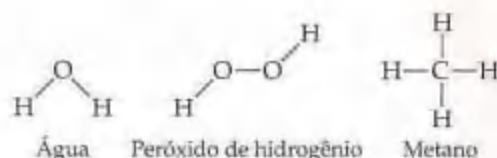
PRATIQUE

Dê a fórmula mínima para a substância chamada *diborano*, cuja fórmula molecular é B_2H_6.

Resposta: BH_3

Visualização das moléculas

A fórmula molecular de uma substância indica sua composição, mas não mostra como os átomos se unem para formar as moléculas. A **fórmula estrutural** de uma substância mostra quais átomos estão ligados a quais em uma molécula. Por exemplo, as fórmulas para água, peróxido de hidrogênio e metano (CH_4) podem ser escritas como segue:

```
                          H        H
   O           O—O                 |
  / \         /             H—C—H
 H   H       H                     |
                                   H
 Água   Peróxido de hidrogênio   Metano
```

Os átomos são representados por seus símbolos químicos, e as linhas são usadas para representar as ligações que os mantêm unidos.

```
    H
    |
 H—C—H
    |
    H
```

Fórmula estrutural

Desenho em perspectiva

Modelo de bola e palito

Modelo preenchimento do espaço

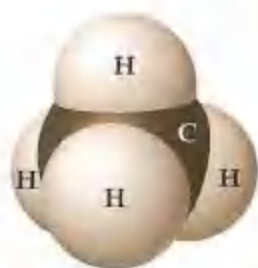
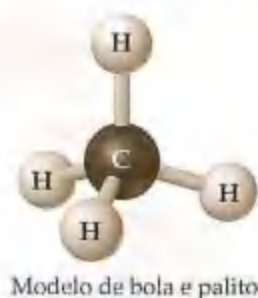
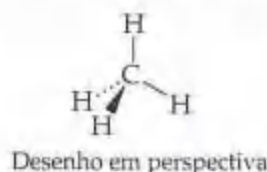
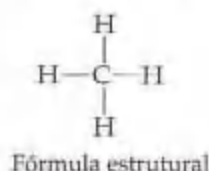



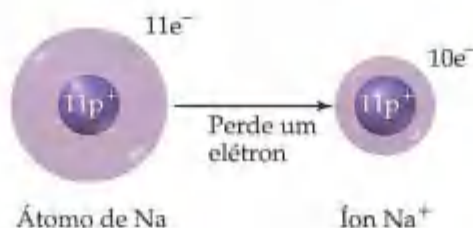
Figura 2.21 Alguns modos de representação e visualização de moléculas.

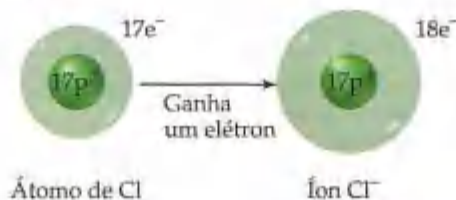
Uma fórmula estrutural geralmente não representa a geometria real da molécula, isto é, os verdadeiros ângulos nos quais os átomos se unem. Entretanto, uma fórmula estrutural pode ser escrita como um *desenho em perspectiva*, para dar mais noção de aparência tridimensional, como mostrado na Figura 2.21.

Os cientistas contam também com vários modelos para ajudá-los a visualizar as moléculas. *Modelos de bola e palito* mostram os átomos como esferas e as ligações como palitos, e eles representam os ângulos exatos com os quais os átomos se ligam uns aos outros em uma molécula (Figura 2.21). Todo átomo pode ser representado por bolas do mesmo tamanho ou então os tamanhos relativos das bolas podem refletir os tamanhos relativos dos átomos. Algumas vezes os símbolos químicos dos elementos encontram-se superpostos nas bolas, mas em geral os átomos são identificados simplesmente por cores.

Um *modelo de preenchimento do espaço* representa a aparência da molécula se os átomos fossem aumentados de tamanho (Figura 2.21). Esses modelos mostram os tamanhos relativos dos átomos, mas os ângulos entre eles, que ajudam a definir suas geometrias, são em geral muito mais difíceis de visualizar do que nos modelos bola e palito. Como nos modelos bola e palito, as identidades dos átomos são indicadas por suas cores, mas eles podem também ser identificados pelos símbolos dos elementos.

2.7 Íons e compostos iônicos

O núcleo de um átomo não se torna carregado por processos químicos ordinários, mas os átomos podem facilmente ganhar ou perder elétrons. Se elétrons são removidos ou adicionados a um átomo neutro, uma partícula carregada chamada **íon** é formada. Um íon com uma carga positiva é chamado de **cátion**; um íon carregado negativamente é chamado de **ânion**. O átomo de sódio, por exemplo, que tem 11 prótons e 11 elétrons, perde facilmente um elétron. O cátion resultante tem 11 prótons e 10 elétrons, logo apresenta carga líquida de 1+. A carga líquida no íon é representada por um índice superior; +, 2+ e 3+ significando uma carga líquida resultante da perda de um, dois ou três elétrons, respectivamente. Os índices superiores –, –2 e –3 representam as cargas líquidas resultantes do ganho de um, dois ou três elétrons, respectivamente. A formação do íon Na^+ de um átomo de Na é mostrada esquematicamente a seguir:

O cloro, com 17 prótons e 17 elétrons, normalmente ganha um elétron em reações químicas, produzindo o íon Cl^-.

Em geral, átomos metálicos tendem a perder elétrons para formar cátions, enquanto átomos não-metálicos tendem a ganhar elétrons para formar ânions.

COMO FAZER 2.7

Dê os símbolos químicos, incluindo o número de massa, para os seguintes íons: **(a)** O íon com 22 prótons, 26 nêutrons e 19 elétrons; **(b)** o íon de enxofre que tem 16 nêutrons e 18 elétrons.

Solução **(a)** O número de prótons (22) é o número atômico do elemento; logo, esse elemento é o Ti (titânio). O número de massa desse isótopo é 22 + 26 = 48 (a soma de prótons e nêutrons). Uma vez que o íon tem mais três prótons do que elétrons, apresenta carga líquida de 3+. O símbolo para esse íon é $^{48}Ti^{3+}$.

(b) Se recorremos a uma tabela periódica ou tabela de elementos, vemos que o enxofre (símbolo S) tem um número atômico 16. Então, cada átomo ou íon de enxofre tem 16 prótons. Sabemos que o íon também tem 16 nêutrons, assim o número de massa do íon é 16 + 16 = 32. Uma vez que o íon tem 16 prótons e 18 elétrons, sua carga líquida é 2–. O símbolo para o íon é $^{32}S^{2-}$.

Em geral, estaremos interessados nas cargas líquidas dos íons e ignoraremos seus números de massa a menos que as circunstâncias imponham que especifiquemos determinado isótopo.

PRATIQUE

Quantos prótons e elétrons o íon Se^{2-} possui?

Resposta: 34 prótons e 36 elétrons.

Além dos íons simples, como Na^+ e Cl^-, existem **íons poliatômicos**, como NO_3^- (íon nitrato) e SO_4^{2-} (íon sulfato). Esses íons são constituídos de átomos unidos em uma molécula, mas eles têm carga líquida positiva ou negativa. Consideraremos, posteriormente, outros exemplos de íons poliatômicos na Seção 2.8.

As propriedades dos íons são muito diferentes das dos átomos dos quais eles derivam. As diferenças são como a troca de Dr. Jekyll por Sr. Hyde: apesar de o corpo ser essencialmente o mesmo (mais ou menos alguns elétrons), o comportamento é muito diferente.

Previsão das cargas iônicas

Muitos átomos ganham ou perdem elétrons para que fiquem com o mesmo número de elétrons do gás nobre mais próximo deles na tabela periódica. Os membros da família dos gases nobres são quimicamente muito pouco reativos e formam pouquíssimos compostos. Podemos deduzir que isso se deve aos arranjos de seus elétrons serem muito estáveis. Por exemplo, a perda de um elétron do átomo de sódio deixa-o com o mesmo número de elétrons do átomo neutro de neônio (número atômico 10). Igualmente, quando um cloro ganha um elétron, ele fica com 18, como o argônio (número atômico 18). Usaremos essa observação simples para explicar a formação de íons no Capítulo 8, no qual discutiremos ligações químicas.

A tabela periódica é muito útil para lembrar as cargas dos íons, especialmente daqueles elementos à esquerda e à direita da tabela. Como a Figura 2.22 mostra, as cargas desses íons relacionam-se de uma maneira muito fácil com suas posições na tabela. No lado esquerdo da tabela, por exemplo, os elementos do grupo 1A (os metais alcalinos) formam íons 1+, e os elementos do grupo 2A (os metais alcalinos terrosos) íons 2+. Do outro lado da tabela os elementos do grupo 7A (os halogênios) formam íons 1–, e os elementos do grupo 6A, íons 2–. Como veremos no próximo texto, muitos dos outros grupos não se prestam a regras tão simples.

Figura 2.22 Cargas de alguns íons comuns encontrados em compostos iônicos. Note que a linha na forma de escada que divide metais de não-metais também separa cátions de ânions.

COMO FAZER 2.8

Determine as cargas esperadas para os íons mais estáveis do bário e do oxigênio.

Solução Consideremos que esses elementos formam íons com o mesmo número de elétrons que os átomos do gás nobre mais próximo. Pela tabela periódica, tem-se que o bário possui número atômico 56. O gás nobre mais próximo é o xenônio, número atômico 54. O bário pode alcançar um arranjo de 54 elétrons perdendo dois elétrons, formando o cátion Ba^{2+}.

O oxigênio tem número atômico 8. O gás nobre mais próximo dele é o neônio, número atômico 10. O oxigênio pode alcançar um arranjo estável ganhando dois elétrons e assim formar o ânion O^{2-}.

PRATIQUE

Determine a carga do íon mais estável do alumínio.

Resposta: 3+

Compostos iônicos

Grande parte da atividade química envolve a transferência de elétrons entre substâncias. Íons são formados quando um ou mais elétrons se transferem de um átomo neutro para outro. A Figura 2.23 mostra que, quando o sódio elementar reage com o cloro elementar, um elétron é transferido de um átomo de sódio neutro para um átomo neutro de cloro. Temos, ao final, um íon Na^+ e outro Cl^-. Entretanto, partículas com cargas opostas se atraem. Dessa forma, os íons Na^+ e Cl^- ligam-se para formar o cloreto de sódio (NaCl), mais conhecido como sal de cozi-

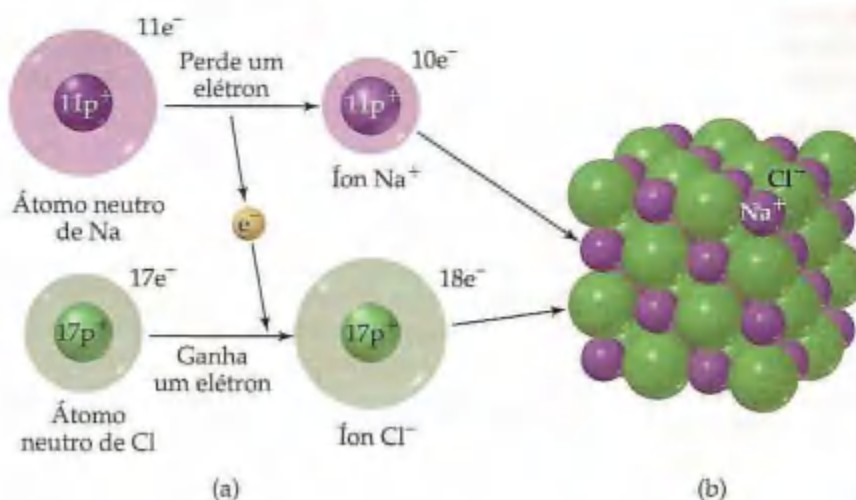



Figura 2.23 (a) A transferência de um elétron de um átomo neutro de Na para um átomo neutro de Cl leva à formação de um íon Na^+ e um íon Cl^-. (b) O arranjo desses íons no cloreto de sódio sólido é mostrado à direita.

nha. O cloreto de sódio é um exemplo de **composto iônico**, que contém tanto íons carregados positiva quanto negativamente.

De maneira geral, podemos dizer se um composto é iônico (constituído de íons) ou molecular (formado por moléculas) a partir de sua composição. Normalmente, cátions são íons metálicos, enquanto ânions são íons não-metálicos. Conseqüentemente, *compostos iônicos são em geral combinações de metais e não-metais*, como em NaCl. Em contraste, *compostos moleculares são quase sempre constituídos somente de não-metais*, como no H_2O.

COMO FAZER 2.9

Quais dos seguintes compostos você classificaria como iônico: N_2O, Na_2O, $CaCl_2$, SF_4?

Solução Concluímos que Na_2O e $CaCl_2$ são compostos iônicos porque constituem-se de um metal combinado com um não-metal. Os outros dois compostos, constituídos inteiramente de não-metais, pressupõe-se (corretamente) ser compostos moleculares.

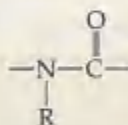
PRATIQUE

Quais dos seguintes compostos são moleculares: CBr_4, FeS, P_4O_6, PbF_2?

Resposta: CBr_4 e P_4O_6.

A química e a vida Elementos necessários aos organismos vivos

A Figura 2.24 mostra os elementos essenciais para a vida. Mais de 97% da massa da maioria dos organismos é atribuída a apenas seis elementos — oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. A água (H_2O) é o composto mais comum nos organismos vivos respondendo por no mínimo 70% da massa da maioria das células. O carbono é o elemento mais presente (por massa) nos componentes sólidos das células. Átomos de carbono são encontrados em grande variedade de moléculas orgânicas, nas quais os átomos de carbono estão ligados a outros átomos de carbono ou a átomos de outros elementos, principalmente H, O, N, P e S. Todas as proteínas, por exemplo, contêm os seguintes grupos de átomos que ocorrem repetidamente dentro das moléculas:

$$
\begin{array}{c}
\quad\quad\;\; O \\
\quad\quad\;\; \| \\
-N-C- \\
|\quad\quad \\
R\quad\quad
\end{array}
$$

(R é um átomo de H ou uma combinação de átomos como CH_3.)

Além disso, mais 23 elementos foram encontrados em diversos organismos vivos. Cinco são necessários a todos os organismos: Ca^{2+}, Cl^-, Mg^{2+}, K^+ e Na^+. Íons de cálcio, por exemplo, são necessários para a formação óssea e pela transmissão de sinais no sistema nervoso, como os que provocam a contração dos músculos cardíacos fazendo o coração bater. Muitos outros elementos são importantes em quantidades muito pequenas, por isso são chamados *microelementos*. Por exemplo, microquantidades de cobre são necessárias na nossa dieta para auxiliar na síntese da hemoglobina.

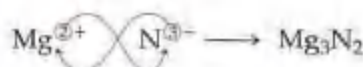
								8B									
1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8	9	10	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figura 2.24 Os elementos essenciais para a vida estão indicados por cores. O vermelho indica os seis elementos mais abundantes nos sistemas vivos (hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre). O azul indica os próximos cinco elementos mais abundantes. O verde indica os elementos necessários somente em microquantidades.

Os íons em compostos iônicos são arranjados em estruturas tridimensionais. Os arranjos dos íons Na^+ e Cl^- no NaCl são mostrados na Figura 2.23. Como não existem moléculas de NaCl distintas, é possível escrever apenas uma fórmula mínima para essa substância. De fato, somente fórmulas mínimas podem ser escritas para a maioria dos compostos iônicos.

Podemos facilmente escrever a fórmula mínima para um composto iônico se conhecemos as cargas dos íons dos quais ele é constituído. Compostos químicos são sempre eletricamente neutros. Conseqüentemente, os íons em um composto iônico em geral ocorrem em uma proporção tal que o total de cargas positivas é igual ao total de cargas negativas. Assim, existe um Na^+ para cada Cl^- (dando NaCl), um Ba^{2+} para dois Cl^- (dando $BaCl_2$), e assim por diante.

À medida que considerar estes e outros exemplos, você verá que se as cargas no cátion e no ânion são iguais, o índice inferior em cada um deles será 1. Se as cargas não são iguais, a carga de um íon (sem sinal) se transformará no índice inferior do outro íon. Por exemplo, o composto iônico formado a partir de Mg (o qual forma íons Mg^{2+}) e N (o qual forma íons N^{3-}) é Mg_3N_2:

$$Mg^{2+} \quad N^{3-} \longrightarrow Mg_3N_2$$

COMO FAZER 2.10

Quais são as fórmulas mínimas dos compostos formados por **(a)** íons Al^{3+} e Cl^-; **(b)** íons Al^{3+} e O^{2-}; **(c)** íons Mg^{2+} e NO_3^-?

Solução **(a)** São necessários três íons Cl^- para balancear a carga de um íon Al^{3+}. Logo, a fórmula é $AlCl_3$.

(b) São necessários dois íons Al^{3+} para balancear a carga de três íons O^{2-} (isto é, a carga total positiva é 6+, e a carga total negativa é 6–). Logo, a fórmula é Al_2O_3.

(c) Necessita-se de dois íons NO_3^- para balancear a carga de um íon Mg^{2+}. A fórmula é $Mg(NO_3)_2$. Nesse caso, a fómula para a totalidade do íon poliatômico NO_3^- tem de ser incluída entre parênteses para deixar claro que o índice inferior 2 aplica-se para todos os átomos daquele íon.

PRATIQUE

Escreva as fórmulas mínimas para os compostos formados pelos seguintes íons: **(a)** Na^+ e PO_4^{3-}; **(b)** Zn^{2+} e SO_4^{2-}; **(c)** Fe^{3+} e CO_3^{2-}.

Resposta: Na_3PO_4; **(b)** $ZnSO_4$; **(c)** $Fe_2(CO_3)_3$.

Estratégias na química — Identificação de padrões

Alguém disse que beber da fonte do conhecimento em um curso de química é o mesmo que beber de um extintor de incêndio. De fato, o ritmo pode algumas vezes parecer estimulante. Com relação ao assunto, entretanto, podemos nos perder nos fatos se não enxergamos os padrões gerais. O valor de identificar padrões e aprender regras e generalizações é que eles nos libertam de aprender (ou tentar decorar) muitos fatos individuais. Os padrões e regras organizam as idéias, assim não nos perdemos em detalhes.

Muitos estudantes sofrem com a química porque não exergam como os temas se correlacionam, como as idéias se associam. Eles, portanto, tratam qualquer idéia ou problema como único em vez de tratá-lo como um exemplo ou aplicação de uma regra geral, procedimento ou afinidade. Comece a perceber a estrutura do tema. Preste atenção nas tendências e regras que são dadas para resumir um grande número de informações. Perceba, por exemplo, como a estrutura atômica nos ajuda a entender a existência de isótopos (como verificado na Tabela 2.2) e como a tabela periódica nos auxilia a lembrar as cargas dos íons (como observado na Figura 2.22). Você se surpreenderá observando padrões que ainda não foram esmiuçados. Talvez não tenha observado certas tendências nas fórmulas químicas. Examinando a tabela periódica a partir do elemento 11 (Na), encontramos que os elementos formam compostos com o F tendo as seguintes composições: NaF, MgF_2 e AlF_3. Essa tendência continua? Existe SiF_4, PF_5, SF_6? De fato eles existem. Se você assimilar uma tendência como esta a partir de uma parte da informação vista até agora, então você estará à frente no jogo e já se encontrará preparado para alguns temas que abordaremos em capítulos posteriores.

2.8 Nomenclatura de compostos inorgânicos

Para encontrar informações sobre determinada substância, você tem de saber sua fórmula química e seu nome. Os nomes e fórmulas dos compostos são linguagens essenciais na química. O ato de dar nome às substâncias é chamado **nomenclatura química**, das palavras latinas *nomen* (nomes) e *calare* (chamar).

Existem atualmente mais de 19 milhões de substâncias químicas conhecidas. Dar nome a todas elas seria uma tarefa desesperadamente complicada se cada uma tivesse um nome independente das outras. Muitas substâncias importantes conhecidas há muitos anos, como a água (H_2O) e a amônia (NH_3), têm nomes tradicionais e individuais (conhecidos como nomes "comuns"). Para a maioria das substâncias, entretanto, contamos com um conjunto de regras sistemáticas que conduzem a um nome informativo e único para cada substância, baseado em sua composição.

As regras para a nomenclatura química baseiam-se na divisão das substâncias em diferentes categorias. A principal é entre compostos orgânicos e inorgânicos. *Compostos orgânicos* contêm carbono, em geral combinados com hidrogênio, oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Todos os outros são *compostos inorgânicos*. Os químicos mais antigos associavam os compostos orgânicos a plantas e animais, e os compostos inorgânicos a matérias sem vida, presentes no universo. Apesar dessa distinção entre matéria viva e sem vida não ser mais pertinente, a classificação entre compostos orgânicos e inorgânicos continua sendo útil. Nesta seção abordaremos as regras básicas para dar nomes aos compostos inorgânicos. Entre eles abordaremos três categorias de substâncias: compostos iônicos, compostos moleculares e ácidos. Apresentaremos também os nomes de alguns compostos orgânicos simples na Seção 2.9.

ATIVIDADES
Nomeando cátions, Nomeando ânions

Nomes e fórmulas de compostos iônicos

Lembre-se, conforme visto na Seção 2.7, de que compostos iônicos geralmente constituem-se de combinações químicas de metais e não-metais. Os metais formam os íons positivos, e os não-metais, os negativos. Examinemos a nomenclatura dos íons positivos e, em seguida, a dos íons negativos. Depois disso, abordaremos a forma de agrupar os nomes dos íons para identificar o composto iônico como um todo.

1. **Íons positivos (cátions)**

   (a) Os cátions formados de átomos de um metal têm o mesmo nome do metal.

   Na^+ íon sódio Zn^{2+} íon zinco Al^{3+} íon alumínio

   Íons formados a partir de um único átomo são chamados *íons monoatômicos*.

   (b) Se um metal pode formar cátions de diferentes cargas, a carga positiva é indicada pelo número romano entre parênteses depois do nome do metal.

   Fe^{2+} íon ferro(II) Cu^{+} íon cobre(I)
   Fe^{3+} íon ferro(III) Cu^{2+} íon cobre(II)

   Íons com diferentes cargas exibem diversas propriedades e cor (Figura 2.25).

   A maioria dos metais com cargas variáveis são *metais de transição*, elementos que aparecem no bloco intermediário dos grupos 3B e 2B na tabela periódica. As cargas desses íons são indicadas pelos números romanos. Os íons metálicos comuns que não têm cargas variáveis são os íons do grupo 1A (Li^+, Na^+, K^+ e Cs^+) e do grupo 2A (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}), bem como o Al^{3+} (grupo 3A) e dois íons de metal de transição Ag^+ (grupo 1B) e Zn^{2+} (grupo 2B). As cargas não são mostradas explicitamente quando damos nomes a esses íons. Se você está em dúvida sobre se um metal forma mais de um tipo de cátion, indique a carga usando números romanos. Nunca será errado indicar a carga, mesmo que seja desnecessário.

   Um método mais antigo e ainda muito utilizado para distinguir entre dois íons de um metal carregados diferentemente é adicionar a terminação *-oso* ou *-ico*. Essas terminações representam as cargas mais baixas e mais altas dos íons de um metal, respectivamente. Elas são adicionadas à raiz dos nomes latinos dos elementos:

   Fe^{2+} íon ferroso Cu^{+} íon cuproso
   Fe^{3+} íon férrico Cu^{2+} íon cúprico

   Apesar de raramente usarmos esses nomes mais antigos neste livro, você poderá encontrá-los em outros lugares.

Figura 2.25 Compostos de íons do mesmo elemento, mas com diferentes cargas podem variar bastante na aparência. As duas substâncias mostradas são sais complexos de ferro com íons K^+ e CN^-. O da esquerda é o ferrocianeto de potássio, que contém Fe(II) ligado a íons CN^-. O da direita é o ferricianeto de potássio, que contém Fe(III) ligado a íons CN^-. As duas substâncias são muito utilizadas em cópias heliográficas e outros processos de matizes.

(c) Cátions formados por átomos não-metálicos têm nomes terminados em – ônio:

NH_4^+ íon amônio H_3O^+ íon hidrônio

Esses dois íons são os únicos do tipo que encontraremos com freqüência neste livro. Eles são ambos *poliatômicos* (compostos por muitos átomos). A grande maioria dos cátions é íon metálico monoatômico. Os nomes e fórmulas de alguns dos cátions mais comuns estão relacionados na Tabela 2.4 e também encontram-se incluídos na tabela de íons comuns no encarte deste livro. Os íons relacionados à esquerda são íons monoatômicos que não apresentam cargas variáveis. Os relacionados à direita são cátions poliatômicos ou com cargas variáveis. O íon Hg_2^{2+} é singular porque é metálico e não é monoatômico. É chamado íon mercúrio (I) porque pode ser imaginado como dois íons Hg^+ unidos.

TABELA 2.4 Cátions comuns

Carga	Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
1+	H^+	Íon hidrogênio	NH_4^+	Íon amônio
	Li^+	Íon lítio	Cu^+	Íon cobre(I) ou cuproso
	Na^+	Íon sódio		
	K^+	Íon potássio		
	Cs^+	Íon césio		
	Ag^+	Íon prata		
2+	Mg^{2+}	Íon magnésio	Co^{2+}	Íon cobalto(II) ou cobaltoso
	Ca^{2+}	Íon cálcio	Cu^{2+}	Íon cobre(II) ou cúprico
	Sr^{2+}	Íon estrôncio	Fe^{2+}	Íon ferro(II) ou férrico
	Ba^{2+}	Íon bário	Mn^{2+}	Íon manganês(II) ou manganoso
	Zn^{2+}	Íon zinco	Hg_2^{2+}	Íon mercúrio(I) ou mercuroso
	Cd^{2+}	Íon cádmio	Hg^{2+}	Íon mercúrio(II) ou mercúrico
			Ni^{2+}	Íon níquel(II) ou niqueloso
			Pb^{2+}	Íon chumbo(II) ou plumboso
			Sn^{2+}	Íon estanho(II) ou estanoso
3+	Al^{3+}	Íon alumínio	Cr^{3+}	Íon cromo(III) ou crômico
			Fe^{3+}	Íon ferro(III) ou férrico

2. Íons negativos (ânions)

(a) Ânions monoatômicos (um átomo) têm nomes formados pela substituição da terminação do nome do elemento por –eto*:

H^- íon hidreto O^{2-} íon óxido N^{3-} íon nitreto

Alguns ânions poliatômicos simples também têm seus nomes terminados em *–ide*:

OH^- íon hidróxido CN^- íon cianeto O_2^{2-} íon peróxido

(b) *Ânions poliatômicos (muitos átomos) contendo oxigênio têm seus nomes terminando em -ato ou –ito.* Esses ânions são chamados **oxiânions**. A terminação *–ato* é usada para a maioria dos oxiânions comuns de um elemento. A terminação *–ito* é usada para um oxiânion que tem a mesma carga, mas um átomo de O a menos:

NO_3^- íon nitrato SO_4^{2-} íon sulfato

NO_2^- íon nitrito SO_3^{2-} íon sulfito

Os prefixos são usados quando uma série de oxiânions de um elemento se amplia para quatro membros, como no caso dos halogênios. O prefixo *per-* indica um átomo de O a mais que o oxiânion terminado em *-ato*; o prefixo *hipo-* indica um átomo de O a menos que o oxiânion terminado em *-ito*:

ATIVIDADES
Nomeando duas séries de dois oxiânions, Nomeando uma série de quatro oxiânions

* Em português, os monoânions de oxigênio e os ânions poliatômicos OH^- e O_2^{2-} não seguem esta regra. Utiliza-se o termo óxido para o O^{2-}, hidróxido para o OH^- e peróxido para O_2^{2-} (N. do T.).

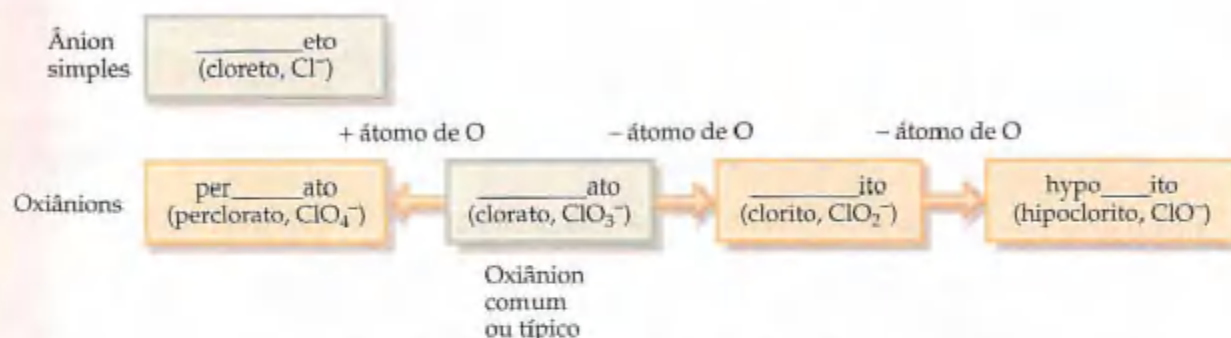



Figura 2.26 Um resumo dos procedimentos para dar nomes aos ânions. A raiz do nome (como por exemplo "clor" para cloro) fica em branco.

ClO_4^- íon perclorato (um átomo de O a mais do que o clorato)
ClO_3^- íon clorato
ClO_2^- íon clorito (um átomo de O a menos do que o clorato)
ClO^- íon hipoclorito (um átomo de O a menos que o clorito)

Se você aprender as regras que acabamos de apresentar, será necessário saber o nome de apenas um oxiânion em uma série para deduzir os nomes para os outros membros. Essas regras estão resumidas na Figura 2.26.

(c) Ânions derivados da adição de H^+ a um oxiânion têm seu nome formado pela adição da palavra hidrogeno ou dihidrogeno como um prefixo, como apropriado:

CO_3^{2-} íon carbonato — PO_4^{3-} íon fosfato
HCO_3^- íon hidrogenocarbonato — $H_2PO_4^-$ íon dihidrogenofosfato

Observe que cada H^+ reduz de uma unidade a carga negativa do ânion de origem. Um método mais antigo de dar nomes a alguns desses íons é usar o prefixo *bi-*. Assim, o íon HCO_3^- é normalmente chamado de íon bicarbonato, e o HSO_4^- é algumas vezes chamado íon bissulfato.

Os nomes e fórmulas dos ânions mais comuns estão relacionados na Tabela 2.5 e no encarte deste livro. Aqueles cujos nomes terminam em *-eto* estão relacionados à esquerda da tabela, enquanto aqueles cujos nomes terminam em *-ato* estão relacionados à direita. As fórmulas dos íons cujos nomes terminam em *-ito* podem ser derivadas daqueles que terminam em *-ato* pela remoção de um átomo de O. Observe a localização dos íons monoatômicos na tabela periódica. Aqueles do grupo 7A sempre têm carga 1− (F^-, Cl^-, Br^- e I^-), enquanto os do grupo 6A apresentam carga 2− (O^{2-} e S^{2-}).

TABELA 2.5 Ânions comuns

Carga	Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
1−	H^-	Íon hidreto	$C_2H_3O_2^-$	Íon acetato
	F^-	Íon fluoreto	ClO_3^-	Íon clorato
	Cl^-	Íon cloreto	ClO_4^-	Íon perclorato
	Br^-	Íon brometo	NO_3–	Íon nitrato
	I^-	Íon iodeto	MnO_4^-	Íon permanganato
	CN^-	Íon cianeto		
	OH^-	Íon hidróxido		
2−	O^{2-}	Íon óxido	CO_3^{2-}	Íon carbonato
	O_2^{2-}	Íon peróxido	CrO_4^{2-}	Íon cromato
	S^{2-}	Íon sulfeto	$Cr_2O_7^{2-}$	Íon dicromato
			SO_4^{2-}	Íon sulfato
3−	N^{3-}	Íon nitreto	PO_4^{3-}	Íon cromo(III) ou crômico

COMO FAZER 2.11

A fórmula para o íon selenato é SeO_4^{2-}. Escreva a fórmula para o íon selenito.

Solução A terminação *-ito* indica um oxiânion com a mesma carga, mas um átomo de O a menos que o oxiânion correspondente que tem a terminação *-ato*. Logo, o íon selenito tem a mesma carga, mas um oxigênio a menos que o íon selenato: SeO_3^{2-}.

PRATIQUE

A fórmula para o íon bromato é BrO_3^-. Escreva a fórmula para o íon hipobromito.

Resposta: BrO^-

3. Compostos iônicos

Os nomes dos compostos iônicos consistem do nome do ânion seguido da preposição 'de' e do nome do cátion:

$CaCl_2$	cloreto de cálcio
$Al(NO_3)_3$	nitrato de alumínio
$Cu(ClO_4)_2$	perclorato de cobre(II) (ou perclorato cúprico)

Nas fórmulas químicas para o nitrato de alumínio e perclorato de cobre(II), são usados parentêses seguidos pelo índice superior apropriado porque os compostos contêm dois ou mais íons poliatômicos.

COMO FAZER 2.12

Dê o nome dos seguintes compostos: **(a)** K_2SO_4; **(b)** $Ba(OH)_2$; **(c)** $FeCl_3$.

Solução Cada um dos compostos é iônico e o nome é dado utilizando o procedimento que acabamos de abordar. Quando damos nomes a compostos iônicos, é importante distinguir os íons poliatômicos e determinar a carga dos cátions com carga variável. **(a)** O cátion nesse composto é K^+ e o ânion é SO_4^{2-}. (Se você pensou que o composto contém íons S^{2-} e O^{2-}, não foi capaz de reconhecer o íon poliatômico sulfato.) Colocando os nomes dos íons juntos, temos que o nome do composto será sulfato de potássio. **(b)** Nesse caso, o composto é constituído de íons Ba^{2+} e OH^-. Ba^{2+} é o íon bário e OH^-, o íon hidróxido. Logo, o composto é chamado hidróxido de bário. **(c)** Você tem de determinar a carga do Fe no composto porque o ferro pode ter carga variável. Uma vez que o composto contém três íons Cl^-, o cátion tem de ser Fe^{3+}, que é ferro(III) ou íon férrico. O íon Cl^- é o íon cloreto. Portanto, o composto é o cloreto de ferro(III) ou cloreto férrico.

PRATIQUE

Dê o nome dos seguintes compostos: **(a)** NH_4Br; **(b)** Cr_2O_3; **(c)** $Co(NO_3)_2$.

Respostas: **(a)** brometo de amônio; **(b)** óxido de cromo(III); **(c)** nitrato de cobalto(II).

COMO FAZER 2.13

Escreva as fórmulas químicas para os seguintes compostos: **(a)** sulfeto de potássio; **(b)** hidrogeno carbonato de cálcio; **(c)** perclorato de níquel(II).

Solução Para descobrir a fórmula química de um composto iônico a partir do seu nome, você precisa saber as cargas dos íons para determinar os índices inferiores. **(a)** O íon potássio é K^+ e o íon sulfeto é S^{2-}. Uma vez que compostos iônicos são eletricamente neutros, são necessários 2 íons K^+ para balancear a carga de um íon S^{2-}, fornecendo a fórmula mínima K_2S para o composto. **(b)** O íon cálcio é Ca^{2+}. O íon carbonato é CO_3^{2-}, logo o hidrogenocarbonato é HCO_3^-. São necessários dois íons HCO_3^- para balancear a carga positiva do Ca^{2+}, fornecendo $Ca(HCO_3)_2$. **(c)** O íon níquel(II) é Ni^{2+}. O íon perclorato é ClO_4^-. Necessita-se de dois íons ClO_4^- para balancear a carga em um íon Ni^{2+}, fornecendo $Ni(ClO_4)_2$.

PRATIQUE

Dê a fórmula química para **(a)** sulfato de magnésio; **(b)** sulfeto de prata; **(c)** nitrato de chumbo(II).

Respostas: **(a)** $MgSO_4$; **(b)** Ag_2S; **(c)** $Pb(NO_3)_2$.

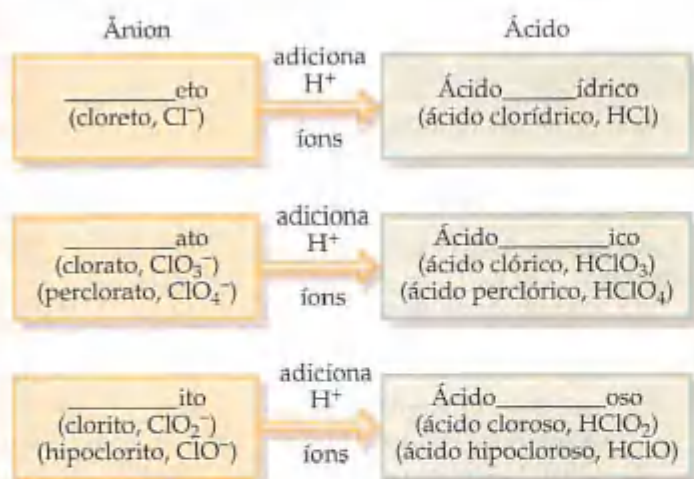



Figura 2.27 Resumo da maneira pela qual os nomes dos ânions e ácidos estão relacionados. Os prefixos *per-* e *hipo-* são mantidos indo do ânion para o ácido.

Nomes e fórmulas dos ácidos

Ácidos são uma importante classe de compostos que contêm hidrogênio, e seus nomes são dados de maneira especial. Para o objetivo do momento, um *ácido* é uma substância cujas moléculas liberam íons hidrogênio (H^+) quando dissolvidos em água. Quando depararmos com a fórmula química de um ácido neste estágio do curso, ela será escrita com H como o primeiro elemento, como em HCl e H_2SO_4.

Podemos considerar um ácido como sendo constituído de um ânion ligado a um número suficiente de íons H^+ capazes de neutralizar ou balancear a carga do ânion. Dessa forma, o íon SO_4^{2-} necessita de dois íons H^+, formando H_2SO_4. O nome de um ácido está relacionado ao nome de seu ânion, como resumido na Figura 2.27.

1. *Ácidos derivados de ânions cujos nomes terminam em* -eto. Ânions cujos nomes terminam em *–eto* têm o ácido associado com uma terminação *-drico*, como nos seguintes exemplos:

Ânion	Ácido correspondente
Cl^- (cloreto)	HCl (ácido clorídrico)
S^{2-} (sulfeto)	H_2S (ácido sulfídrico)

2. *Ácidos derivados de ânions cujos nomes terminam em* -ato *ou* -ito. Ânions cujos nomes terminam em *-ato* têm seu ácido associado com a terminação *-ico*, enquanto ânions cujos nomes terminam em *-ito* têm seu ácido associado com a terminação *oso*. Prefixos nos nomes dos ânions são mantidos no nome dos ácidos. Estas regras são exemplificadas pelos oxi-ácidos do cloro:

Ânion	Ácido correspondente
ClO_4^- (perclorato)	$HClO_4$ (ácido perclórico)
ClO_3^- (clorato)	$HClO_3$ (ácilo clórico)
ClO_2^- (clorito)	ClO_4^- (ácido cloroso)
ClO^- (hipoclorito)	ClO_4^- (ácido hipocloroso)

COMO FAZER 2.14

Dê o nome dos seguintes ácidos: **(a)** HCN; **(b)** HNO_3; **(c)** H_2SO_4; **(d)** H_2SO_3.

Solução **(a)** O ânion do qual o ácido deriva é CN^-, o íon cianeto. Uma vez que este íon tem uma terminação *-eto*, o ácido terá uma terminação *-ídrico*: ácido cianídrico. Chamamos de ácido cianídrico apenas as soluções aquosas de HCN: o composto puro, que é um gás em condições normais, é chamado de cianeto de hidrogênio. Tanto o ácido cianídrico quanto o cianeto de hidrogênio são *extremamente* tóxicos. **(b)** Uma vez que NO_3^- é o íon nitrato, o HNO_3 é chamado ácido nítrico (a terminação *-ato* do ânion é substituída pela terminação *-ico* quando damos nome ao ácido). **(c)** Uma vez que o SO_4^{2-} é o íon sulfato, H_2SO_4 é chamado de ácido sulfúrico. **(d)** Uma vez que SO_3^{2-} é o íon sulfito, H_2SO_3 é o ácido sulfuroso (a terminação *-ito* do ânion é trocada pela terminação *-oso*).

PRATIQUE

Dê as fórmulas químicas para **(a)** ácido bromídrico; **(b)** ácido carbônico.

Respostas: **(a)** HBr; **(b)** H_2CO_3.

Nomes e fórmulas de compostos moleculares binários

Os procedimentos usados para dar nome a compostos moleculares *binários* (dois elementos) são similares àqueles usados para dar nomes aos compostos iônicos:

1. O símbolo do elemento mais à esquerda na tabela periódica é sempre escrito primeiro na fórmula química. Uma exceção a esta regra ocorre no caso de compostos que contêm oxigênio. O oxigênio é sempre escrito por último na fórmula química, exceto quando combinado com o flúor.
2. Quando ambos os elementos estão no mesmo grupo da tabela periódica, o símbolo do elemento mais abaixo no grupo aparece primeiro.
3. O elemento à direita na fórmula química do composto recebe o nome com a terminação -eto* seguido da preposição *de*.
4. Acrescenta-se, então, o nome do elemento que aparece primeiro na fórmula química logo após a preposição *de*.
5. Prefixos gregos (Tabela 2.6) são utilizados para indicar o número de átomos de cada elemento. O prefixo *mono-* nunca é usado com o segundo elemento da fórmula química. Quando o prefixo termina em *a* ou *o* e o nome do segundo elemento na fórmula química começa com uma vogal (como no caso de *óxido*), o *a* ou *o* é normalmente eliminado.

TABELA 2.6 Prefixos usados para dar nomes aos compostos binários formados entre não-metais

Prefixo	Significado
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

Os seguintes exemplos ilustram essas regras:

Cl_2O monóxido de dicloro

N_2O_4 tetróxido de dinitrogênio

NF_3 trifluoreto de nitrogênio

P_4S_{10} decassulfeto de tetrafósforo

É importante perceber que você não pode prever as fórmulas da maioria das substâncias moleculares do mesmo modo que você prevê as fórmulas de compostos iônicos. Por isso é que damos nome a eles usando prefixos que indicam, de forma explícita, suas composições. Entretanto, compostos que contêm hidrogênio e um outro elemento são uma importante exceção. Esses compostos podem ser tratados como se contivessem íons H^+. Assim, HCl é o cloreto de hidrogênio (este é o nome usado para o composto puro; solução aquosa de HCl é chamada de ácido clorídrico). Analogamente, H_2S é sulfeto de hidrogênio.

COMO FAZER 2.15

Dê o nome dos seguintes compostos: **(a)** SO_2; **(b)** PCl_5; **(c)** N_2O_3.

Solução Esses compostos são constituídos unicamente de não-metais; logo, são moleculares, provavelmente, em vez de iônicos. Usando os prefixos da Tabela 2.6, temos **(a)** dióxido de enxofre, **(b)** pentacloreto de fósforo e **(c)** trióxido de dinitrogênio.

PRATIQUE

Dê a fórmula química para **(a)** tetrabrometo de silício; **(b)** dicloreto de dienxofre.

Respostas: **(a)** $SiBr_4$; **(b)** S_2Cl_2.

2.9 Alguns compostos orgânicos simples

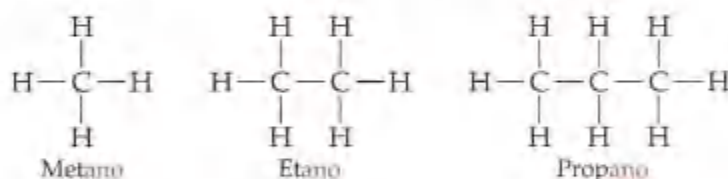
O estudo dos compostos de carbono é chamado de **química orgânica**. Compostos que contêm carbono e hidrogênio, normalmente combinados com oxigênio, nitrogênio ou outros elementos, são chamados *compostos orgânicos*.

* Em português, a terminação *-eto* não se aplica ao oxigênio; utiliza-se a terminação *-ido* (N. do T.).

Abordaremos compostos orgânicos e química orgânica em mais detalhes no Capítulo 25. Veremos menção a compostos orgânicos por todo o livro; muitos deles têm aplicações práticas ou são importantes para a química de sistemas biológicos. Apresentaremos aqui uma introdução muito breve de alguns dos mais simples compostos orgânicos para fornecer uma idéia de como essas moléculas são e de como podemos nomeá-las.

Alcanos

Compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio são chamados **hidrocarbonetos**. Na mais básica classe de hidrocarbonetos, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos. Esses compostos são chamados **alcanos**. Os três alcanos mais simples, que contêm um, dois e três átomos de carbono, respectivamente, são metano (CH_4), etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8). As fórmulas estruturais desses alcanos são as seguintes:

```
     H           H   H            H   H   H
     |           |   |            |   |   |
  H—C—H       H—C—C—H        H—C—C—C—H
     |           |   |            |   |   |
     H           H   H            H   H   H
   Metano        Etano            Propano
```

Cada um dos alcanos tem um nome que termina em *-ano*. Alcanos mais longos podem ser obtidos adicionando-se átomos de carbono ao 'esqueleto' da molécula. Para alcanos com cinco ou mais átomos de carbono, os nomes são derivados dos prefixos da Tabela 2.6. Um alcano com oito átomos de carbono, por exemplo, é chamado *octano* (C_8H_{18}), onde o prefixo *octa-* para oito é combinado com a terminação *-ano* de alcanos. A gasolina é constituída basicamente de octanos, como será abordado no Capítulo 25.

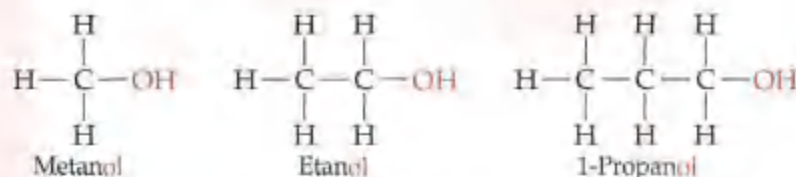
Alguns derivados dos alcanos

Outras classes de compostos orgânicos são obtidas quando átomos de hidrogênio dos alcanos são substituídos por *grupos funcionais*, grupos específicos de átomos. Um **álcool**, por exemplo, é obtido pela troca de um átomo de hidrogênio de um alcano por um grupo –OH. O nome de um álcool é derivado daquele do alcano pela adição da terminação *-ol*:

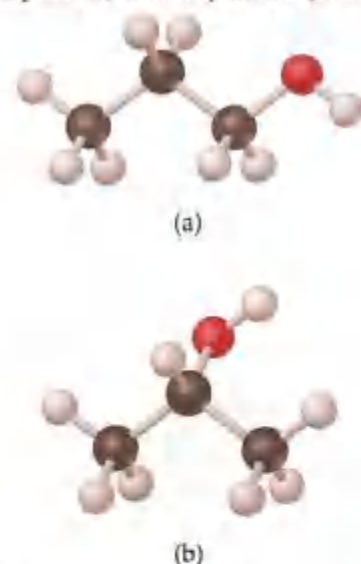
```
     H            H   H              H   H   H
     |            |   |              |   |   |
  H—C—OH      H—C—C—OH         H—C—C—C—OH
     |            |   |              |   |   |
     H            H   H              H   H   H
   Metanol        Etanol            1-Propanol
```

(a)

(b)

Figura 2.28 Modelos de bola e palito de duas formas do propanol (C_3H_8O): (a) 1-propanol, onde o grupo OH está ligado a um dos átomos de carbono da ponta e (b) 2-propanol, onde o grupo OH está ligado ao átomo de carbono do meio.

Os alcoóis têm propriedades muito diferentes das dos alcanos que lhes dão origem. Por exemplo, metano, etano e propano são todos gases incolores em condições normais, enquanto metanol, etanol e propanol são líquidos incolores. Abordaremos as razões para essas diferenças nas propriedades do Capítulo 11.

O prefixo '1' no nome 1-propanol indica que a substituição de um H por um OH ocorreu em um dos átomos de carbono 'externos', e não em um átomo de carbono do 'meio'; um composto diferente chamado 2-propanol (também conhecido como álcool isopropílico) é obtido se o grupo funcional OH está ligado ao átomo de carbono do meio. Modelos de bola e palito do 1-propanol e do 2-propanol são mostrados na Figura 2.28. Como você aprenderá no Capítulo 25, a nomenclatura de compostos orgânicos fornece as maneiras pelas quais podemos definir sem ambigüidade quais átomos estão ligados entre si.

Muito da riqueza da química orgânica se deve à possibilidade de compostos de cadeias longas com ligações carbono–carbono serem encontrados na natureza ou poderem ser sintetizados. Em princípio, a série de alcanos e alcoóis que começa com metano, etano e propano pode ser estendida até o tamanho que desejarmos. As propriedades dos alcanos e alcoóis muda à medida que as cadeias aumentam. Octanos, que são alcanos com oito átomos de carbono, são líquidos nas condições normais. Se a série de alcano é estendida para dezenas de milhares de átomos de carbono, obtemos *polietileno*, uma substância sólida usada para fazer milhares de produtos plásticos, como sacolas plásticas, potes para comida e equipamentos de laboratório. O polietileno é um exemplo de *polímero*, uma substância obtida pela união de milhares de moléculas menores. Abordaremos polímeros com mais detalhes no Capítulo 12.

Em todos os compostos abordados até agora, os átomos de carbono na fórmula estrutural estão ligados a quatro outros átomos por uma linha única; nos capítulos posteriores você aprenderá que uma linha única representa uma *ligação simples* entre o átomo de carbono e o outro átomo. O carbono, entretanto, pode também formar *ligações múltiplas* com o próprio carbono ou com outros átomos, como oxigênio e nitrogênio. As ligações múltiplas mudam as propriedades das moléculas orgânicas. Algumas substâncias orgânicas comuns que contêm ligação dupla entre átomos de carbono são mostradas a seguir. Em cada caso, demos o nome correto do composto, que é derivado do prefixo de um alcano, e o nome 'comum' pelo qual você provavelmente conhece a substância:

```
H       H            H   O                  H   O   H
 \     /             |   ‖                  |   ‖   |
  C = C          H — C — C — OH         H — C — C — C — H
 /     \             |                      |       |
H       H            H                      H       H
```

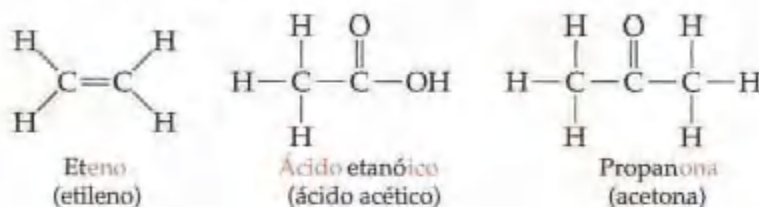
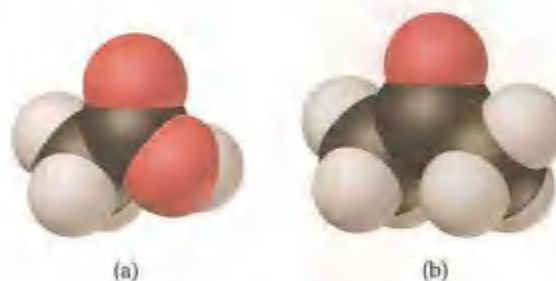
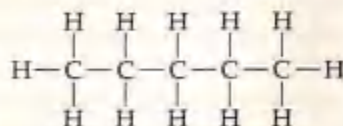
Eteno (etileno) — Ácido etanóico (ácido acético) — Propanona (acetona)

O etileno é um *hidrocarboneto insaturado*, o qual é um composto com uma ligação múltipla carbono–carbono. A ligação dupla carbono–carbono torna o etileno mais reativo que os alcanos. Ácido acético é um *ácido carboxílico*. É o componente característico do vinagre. Acetona é uma *cetona*. É um solvente orgânico de uso doméstico para remoção de verniz e esmalte de unhas. A Figura 2.29 mostra modelos de preenchimento do espaço para o ácido acético e para a acetona. Você encontrará outras moléculas orgânicas em todo o livro e deverá observar o número de átomos de carbono envolvidos e os outros tipos de átomos aos quais o carbono está ligado. Como ressaltado anteriormente, apresentaremos uma abordagem mais completa da química orgânica no Capítulo 25.

Figura 2.29 Modelos de preenchimento de espaço do (a) ácido acético ($HC_2H_3O_2$) e (b) da acetona (C_3H_6O).

COMO FAZER 2.16

Considere o alcano chamado *pentano*. **(a)** Supondo que os átomos de carbono estejam em uma linha reta, escreva uma fórmula estrutural para o pentano. **(b)** Qual a fórmula molecular para o pentano?

Solução **(a)** Os alcanos contêm apenas carbono e hidrogênio e cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos. O nome pentano contém o prefixo *penta-* (Tabela 2.6), de forma que podemos admitir que o pentano contém cinco átomos de carbono ligados em uma cadeia. Se adicionamos átomos de hidrogênio o suficiente para que cada átomo de carbono faça quatro ligações, teremos a seguinte fórmula estrutural:

```
    H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |
H — C — C — C — C — C — H
    |   |   |   |   |
    H   H   H   H   H
```

Esta forma do pentano é geralmente chamada *n*-pentano, onde o *n*- significa 'normal' porque todos os cinco átomos de carbono estão em uma linha na fórmula estrutural.

(b) Com a fórmula estrutural escrita, podemos determinar a fórmula molecular contando os átomos presentes. Assim, *n*-pentano tem a fórmula C_5H_{12}.

PRATIQUE

Butano é um alcano com quatro átomos de carbono. **(a)** Qual é a fórmula molecular do butano? **(b)** Qual é o nome e a fórmula molecular de um álcool derivado do butano?

Respostas: **(a)** C_4H_{10}; **(b)** butanol, $C_4H_{10}O$.

Resumo e termos-chave

Seções 2.1 e 2.2 Átomos são os componentes básicos da matéria; eles são as menores unidades de um elemento que podem se combinar com outros elementos. Os átomos são compostos de partes ainda menores chamadas **partículas subatômicas**. Algumas dessas partículas são carregadas e seguem o comportamento usual de partículas carregadas: partículas com a mesma carga se repelem, enquanto partículas com cargas diferentes se atraem. Abordamos alguns dos mais importantes experimentos que levaram à descoberta e à caracterização das partículas subatômicas. Os experimentos de Thomson sobre o comportamento dos **raios catódicos** em campos magnéticos e elétricos proporcionaram a descoberta do elétron e permitiram que sua razão carga–massa fosse medida; o experimento da gota de óleo de Millikan determinou a carga do elétron; a descoberta de Becquerel sobre **radioatividade**, a emissão espontânea de radiação pelos átomos, forneceu mais evidências de que o átomo tinha uma subestrutura; e os estudos de Rutherford de como uma película fina de metal desviava partículas α mostrou que o átomo tinha um **núcleo** denso, carregado positivamente.

Seção 2.3 Os átomos têm um núcleo que contém **prótons** e **nêutrons**; os **elétrons** movimentam-se no espaço ao redor do núcleo. O valor da carga do elétron, $1,62 \times 10^{-19}$ C, é chamado **carga eletrônica**. As cargas das partículas são geralmente representadas por múltiplos dessa carga; logo, um elétron tem carga 1– e um próton, carga 1+. As massas dos átomos são quase sempre expressas em termos de **unidades de massa atômica** ($1\ u = 1,66054 \times 10^{-24}$ g). As dimensões dos átomos são normalmente expressas em angstrõns ($1\ Å = 10^{-10}$ m).

Os elementos podem ser classificados pelo **número atômico**, o número de prótons no núcleo de um átomo. Todos os átomos de um elemento qualquer têm o mesmo número atômico. O **número de massa** de um átomo é a soma dos números de prótons e nêutrons. Os átomos de um mesmo elemento com número de massa diferente são conhecidos como **isótopos**. Um átomo de um isótopo específico é chamado **nuclídeo**.

Seção 2.4 A escala de massa atômica é definida atribuindo-se a massa exata de 12 *u* a um átomo de ^{12}C. O **peso atômico** (média da massa atômica) de um elemento pode ser calculado a partir das abundâncias relativas dos isótopos desse elemento. O **espectrômetro de massa** fornece a mais direta e acurada maneira de medir experimentalmente os pesos atômicos (e moleculares).

Seção 2.5 A **tabela periódica** é a organização dos elementos em ordem crescente de número atômico. Elementos com propriedades semelhantes são colocados nas colunas verticais. Os elementos em uma mesma coluna são conhecidos como **grupo** periódico. Os **elementos metálicos**, que correspondem à maioria, dominam o lado esquerdo e o meio da tabela; os **elementos não-metálicos** estão localizados no lado direito superior. Muitos dos elementos localizados na linha que separa os metais dos não-metais são **metalóides**.

Seção 2.6 Os átomos podem se combinar para formar **moléculas**. Compostos constituídos de moléculas (**compostos moleculares**) normalmente contêm apenas elementos não-metálicos. Uma molécula formada por dois átomos é chamada **molécula diatômica**. A composição de uma substância é dada por sua **fórmula química**. Uma substância molecular pode ser representada por sua **fórmula mínima**, que dá os números relativos de átomos de cada tipo. Entretanto, é geralmente representada pela **fórmula molecular**, que dá os números exatos de cada tipo de átomo em uma molécula. As **fórmulas estruturais** mostram a maneira como os átomos estão ligados na molécula. Os modelos de bola e palito e de preenchimento de espaço são muito usados para representar as moléculas.

Seção 2.7 Os átomos podem ganhar ou perder elétrons, formando partículas carregadas chamadas **íons**. Os metais tendem a perder elétrons, tornando-se íons carregados positivamente (**cátions**). Os não-metais tendem a ganhar elétrons, formando íons carregados negativamente (**ânions**). Uma vez que **compostos iônicos** são eletricamente neutros, contendo tanto cátions quanto ânions, eles em geral contêm elementos metálicos e não-metálicos. Os átomos ligados entre si, como em uma molécula, mas com carga líquida, são chamados **íons poliatômicos**. As fórmulas químicas usadas para compostos iônicos são fórmulas mínimas, que podem ser rapidamente escritas se as cargas dos íons são conhecidas. A carga total positiva dos cátions em um composto iônico é igual à carga total negativa dos ânions.

Seção 2.8 O conjunto de regras usado para dar nomes aos compostos químicos é chamado **nomenclatura química**. Estudamos as regras sistemáticas adotadas para dar nome a três classes de substâncias inorgânicas: compostos iônicos, ácidos e compostos moleculares binários. Ao dar nome a um composto iônico, o ânion é nomeado antes do cátion. Os cátions formados de átomos metálicos apresentam o mesmo nome do metal precedidos da preposição *de*. Se o metal pode formar cátions com diferentes cargas, a carga é indicada usando números romanos. Ânions monoatômicos recebem nomes com terminação *-eto*. Ânions poliatômicos contendo oxigênio e outro elemento (**oxiânions**) recebem nomes terminados em *-ato* ou *-ito*.

Seção 2.9 A **química orgânica** é o estudo dos compostos que contêm carbono. A classe mais simples de moléculas orgânicas é a dos **hidrocarbonetos**, os quais contêm somente carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos a que cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos são chamados **alcanos**. Os alcanos têm nomes que terminam em *-ano*, como em met*ano* e et*ano*.

Os outros compostos orgânicos são formados quando um átomo de H de um hidrocarboneto é substituído por um grupo funcional. Um **álcool**, por exemplo, é um composto no qual um átomo de H de um hidrocarboneto é substituído por um grupo funcional OH. Os alcoóis têm nomes que terminam em *-ol*, como metan*ol* e etan*ol*. Outras moléculas orgânicas têm ligações múltiplas entre um átomo de carbono e outros átomos.

Exercícios

Teoria atômica e a descoberta da estrutura atômica

2.1 Como a teoria atômica de Dalton considera o fato de que quando 1,000 g de água decompõe-se em seus elementos, obtêm-se 0,111 g de hidrogênio e 0,889 g de oxigênio independentemente de qual for a origem da água?

2.2 Sulfeto de hidrogênio é composto de dois elementos: hidrogênio e enxofre. Em um experimento, 6,500 g de sulfeto de hidrogênio decompõem-se completamente em seus elementos. **(a)** Se 0,384 g de hidrogênio é obtido nesse experimento, quantos gramas de enxofre devem ser obtidos? **(b)** Qual a lei fundamental que o experimento demonstra? **(c)** Como essa lei é explicada pela teoria atômica de Dalton?

2.3 Um químico descobre que 30,82 g de nitrogênio reagirão com 17,60 g, 35,20 g, 70,40g ou 88,00 g de oxigênio para formar quatro compostos diferentes. **(a)** Calcule a massa de oxigênio por grama de nitrogênio em cada composto. **(b)** Como os números do item **(a)** confirmam a teoria atômica de Dalton?

2.4 Em uma série de experimentos, um químico preparou três compostos diferentes que contêm apenas iodo e flúor e determinou a massa de cada elemento em cada composto:

Composto	Massa de iodo (g)	Massa de flúor (g)
1	4,75	3,56
2	7,64	3,43
3	9,41	9,86

(a) Calcule a massa de flúor por grama de iodo em cada composto. **(b)** Como os números do item **(a)** confirmam a teoria atômica?

2.5 Faça um resumo das evidências usadas por J. J. Thomson para deduzir que os raios catódicos constituem-se de partículas carregadas negativamente.

2.6 Uma partícula carregada negativamente é arremessada entre duas placas carregadas eletricamente, como ilustrado na Figura 2.8. **(a)** Por que o caminho da partícula carregada é curvo? **(b)** Com o aumento da carga você espera que a curvatura aumente, diminua ou permaneça a mesma? **(c)** Com o aumento da massa das partículas, mantendo-se suas velocidades inalteradas, você espera que a curvatura aumente, diminua ou permaneça a mesma? **(d)** Uma partícula desconhecida é lançada através do aparelho. Seu caminho é desviado na direção oposta da partícula carregada negativamente, por um pequeno valor. O que você pode concluir sobre essa partícula desconhecida?

2.7 **(a)** Qual é o objetivo da fonte de raios X no experimento da gota de óleo de Millikan (Figura 2.5)? **(b)** Como mostrado na Figura 2.5, a placa carregada positivamente está acima da placa carregada negativamente. Qual seria o efeito na velocidade das gotas de óleo que estão descendo se as cargas nas placas fossem invertidas (negativa acima da positiva)? **(c)** Em sua série original de experimentos, Millikan mediu a carga em 58 gotas de óleo separadas. Por que você acha que ele escolheu tantas gotas antes de chegar às suas conclusões finais?

2.8 Millikan determinou a carga no elétron com o estudo das cargas estáticas nas gotas de óleo que caíam em um campo elétrico. Uma estudante realizou esse experimento usando várias gotas de óleo para suas medidas e calculou as cargas nessas gotas obtendo os seguintes dados:

Gotas	Carga calculada (C)
A	$1{,}60 \times 10^{-19}$
B	$3{,}15 \times 10^{-19}$
C	$4{,}81 \times 10^{-19}$
D	$6{,}31 \times 10^{-19}$

(a) Qual o significado do fato de as gotas carregarem cargas diferentes? **(b)** A que conclusão o estudante pode chegar a partir desses dados, no que diz respeito à carga do elétron? **(c)** Qual valor (e com quantos algarismos significativos) ele deverá informar para a carga eletrônica?

2.9 **(a)** Na Figura 2.8, os raios γ não são desviados por um campo elétrico. O que você pode concluir sobre a radiação γ a partir dessa observação? **(b)** Por que os raios α e β são desviados em direções opostas por um campo elétrico, como ilustrado na Figura 2.8?

2.10 Por que o modelo nuclear de Rutherford para o átomo é mais consistente com os resultados de seus experimentos de dispersão de partículas α do que o modelo de 'pudim de ameixa' de Thomson?

A visão moderna da estrutura atômica; pesos atômicos

2.11 O raio de um átomo de criptônio (Kr) é aproximadamente 1,9 Å. **(a)** Expresse essa distância em nanômetros (nm) e em picômetros (pm). **(b)** Quantos átomos de criptônio você teria de alinhar para perfazer uma distância de 1,0 mm? **(c)** Se assumirmos que o átomo é uma esfera, qual o volume em cm^3 de apenas um átomo de Kr?

2.12 Um átomo de ródio (Rh) tem um diâmetro de aproximadamente $2{,}5 \times 10^{-8}$ cm. **(a)** Qual o raio de um átomo de ródio em angström (Å) e em metros (m)? **(b)** Quantos átomos de ródio teriam de ser colocados lado a lado para perfazer uma distância de 6,0 μm? **(c)** Se considerarmos que o átomo é uma esfera, qual o volume em m^3 de apenas um átomo de Rh?

2.13 Sem consultar a Tabela 2.1, responda às seguintes questões: **(a)** Quais as principais partículas subatômicas de um átomo? **(b)** Qual a carga, em unidades de carga eletrônica, de cada uma das partículas? **(c)** Quais das partículas é a mais pesada? Qual é a menos pesada?

2.14 Determine se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa; se for falsa, corrija a afirmação para torná-la verdadeira: **(a)** O núcleo tem a maior parte da massa e constitui a maior parte do volume de um átomo; **(b)** todo átomo de um elemento qualquer tem o mesmo número de prótons; **(c)** o número de elétrons em um átomo é igual ao seu número de nêutrons; **(d)** os prótons no núcleo do átomo de hélio são mantidos juntos por uma força chamada força nuclear forte.

2.15 Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem nos seguintes átomos: **(a)** ^{28}Si; **(b)** ^{60}Ni; **(c)** ^{85}Rb; **(d)** ^{128}Xe; **(e)** ^{195}Pt; **(f)** ^{238}U?

2.16 Cada um dos seguintes nuclídeos é usado em medicina. Indique o número de prótons e nêutrons em cada nuclídeo: **(a)** fósforo-32; **(b)** cromo-51; **(c)** cobalto-60; **(d)** tecnécio-99; **(b)** iodo-131; **(f)** tálio-201.

2.17 Preencha as lacunas da seguinte tabela, supondo que cada coluna represente um átomo neutro:

Símbolo	^{52}Cr				
Prótons		33			77
Nêutrons		42	20		
Elétrons			20	86	
Nº de massa				222	193

2.18 Preencha as lacunas da seguinte tabela admitindo que cada coluna represente um átomo neutro:

Símbolo	^{121}Sb				
Prótons		38			94
Nêutrons		50	108		
Elétrons			74	57	
Nº de massa				139	239

2.19 Escreva o símbolo correto, com índice superior e índice inferior, para cada um dos seguintes elementos. Use a lista de elementos no encarte deste livro quando for necessário: **(a)** o nuclídeo do háfnio que contém 107 nêutrons; **(b)** o isótopo do argônio com número de massa 40; **(c)** uma partícula α?; **(d)** o isótopo do índio com número de massa 115; **(e)** o nuclídeo de silício que tem um número igual de prótons e nêutrons.

2.20 Uma forma de se compreender a evolução da Terra é medindo as quantidades de certos nuclídeos nas rochas. Uma quantidade medida recentemente é a razão entre o ^{129}Xe e o ^{130}Xe em alguns minerais. De que forma esses nuclídeos diferem entre si e em quais aspectos eles são iguais?

2.21 **(a)** Qual isótopo é usado como padrão para estabelecer a escala de massa atômica? **(b)** A massa atômica do cloro é descrita como 35,5; no entanto, nenhum átomo de cloro tem massa de 35,5 *u*. Explique.

2.22 **(a)** Qual a massa em *u* de um átomo de carbono-12? **(b)** Por que a massa atômica do carbono é dada como 12,011 na tabela dos elementos e na tabela periódica no encarte deste livro?

2.23 O elemento chumbo (Pb) compõe-se de quatro isótopos encontrados na natureza com massas de 203,97302, 205,97444, 206,97587 e 207,97663 *u*. A abundância relativa desses quatro isótopos são 1,4, 24,1, 22,1 e 52,4%, respectivamente. A partir desses dados, calcule a massa atômica média do chumbo.

2.24 Apenas dois isótopos do cobre são encontrados na natureza, ^{63}Cu (massa = 62,9296 *u*; 69,17% de abundância) e ^{65}Cu (massa = 64,9278 *u*; 30,83% de abundância). Calcule o peso atômico (massa atômica média) do cobre.

2.25 **(a)** Qual o princípio básico que relaciona a espectrometria de massa com os experimentos de raios catódicos de Thomson (Figura 2.4)? **(b)** Quais as legendas nos eixos de um espectro de massa? **(c)** Para se obter o espectro de massa de um átomo, ele deve primeiro perder ou ganhar um ou mais elétrons. Qual a razão disso?

2.26 O espectrômetro de massa da Figura 2.13 tem um ímã como um de seus componentes. Qual a finalidade desse ímã? **(b)** A massa atômica do Cl é 35,5 *u*. Entretanto, o espectro de massa do Cl (Figura 2.14) não mostra um pico correspondente a ela. Explique. **(c)** Um espectro de massa de átomos de fósforo (P) mostra apenas um pico correspondente à massa 31. O que você pode concluir dessa observação?

2.27 O magnésio encontrado na natureza tem as seguintes abundâncias isotópicas:

Isótopo	Abundância	Massa
^{24}Mg	78,99%	23,98504
^{25}Mg	10,00%	24,98584
^{26}Mg	11,01%	25,98259

(a) Qual a massa atômica média do Mg? **(b)** Esboce o espectro de massa do Mg.

2.28 A espectrometria de massa é mais comumente aplicada para moléculas do que para átomos. Veremos no Capítulo 3 que o *peso molecular* é a soma dos pesos atômicos dos átomos na molécula. O espectro de massa do H_2 é obtido sob condições que evitam a decomposição dos átomos de H. Os dois isótopos de hidrogênio encontrados na natureza são ^{1}H (massa = 1,00783 *u*; 99,9885% de abundância) e ^{2}H (massa = 2,01410 *u*; 0,0115% de abundância). **(a)** Quantos picos o espectro de massa tem? **(b)** Dê as massas atômicas relativas de cada um desses picos. **(c)** Qual pico será o maior e qual será o menor?

A tabela periódica; moléculas e íons

2.29 Para cada um dos seguintes elementos, escreva o símbolo químico respectivo, localize-o na tabela periódica e indique se é um metal, metalóide ou não-metal: **(a)** prata; **(b)** hélio; **(c)** fósforo; **(d)** cádmio; **(e)** cálcio; **(f)** bromo; **(g)** arsênio.

2.30 Localize cada um dos seguintes elementos na tabela periódica, indique se é um metal, metalóide ou não-metal e dê o nome do elemento: **(a)** Li; **(b)** Sc; **(c)** Ge; **(d)** Yb; **(e)** Mn; **(f)** Au; **(g)** Te.

2.31 Para cada um dos seguintes elementos, escreva o símbolo químico respectivo, determine o nome do grupo ao qual ele pertence (Tabela 2.3) e indique se é um metal, um metalóide ou um não-metal: **(a)** potássio; **(b)** iodo; **(c)** magnésio; **(d)** argônio; **(e)** enxofre.

2.32 Os elementos do grupo 4A mostram uma mudança interessante nas propriedades com o aumento do período. Dê o nome e o símbolo químico de cada elemento no grupo e classifique-o como não-metal, metalóide ou metal.

2.33 O que podemos dizer sobre um composto quando conhecemos sua fórmula mínima? Que informação adicional é transmitida pela fórmula molecular? E pela fórmula estrutural? Explique cada caso.

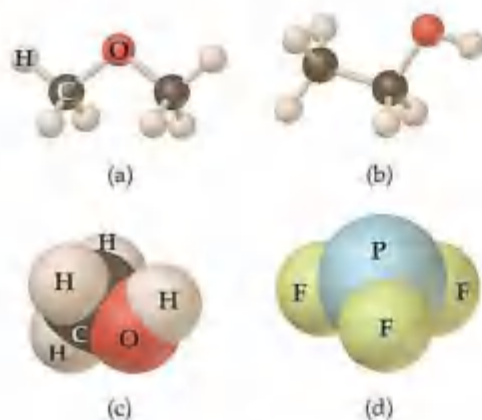
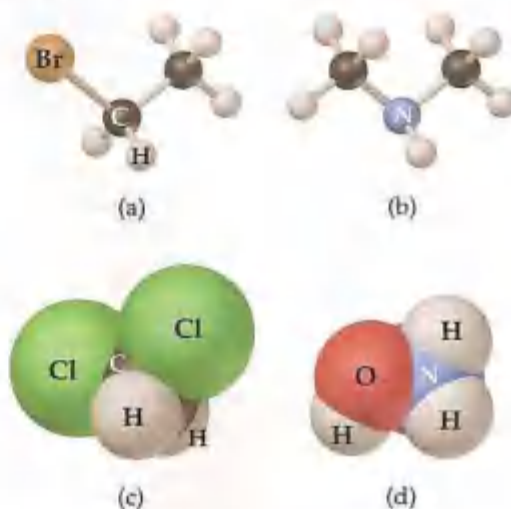
2.34 Dois compostos têm a mesma fórmula mínima. Uma substância é um gás, e a outra, um líquido viscoso. Como é possível duas substâncias com a mesma fórmula mínima possuírem propriedades notadamente diferentes?

2.35 Determine as fórmulas molecular e mínima dos termos seguintes: **(a)** o solvente orgânico *benzeno*, que possui seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio. **(b)** O composto *tetracloreto de silício*, que possui um átomo de silício e quatro de cloro e é usado na fabricação de chips de computador.

2.36 Escreva as fórmulas molecular e mínima dos termos seguintes: **(a)** a substância reativa *diborano*, que tem dois átomos de boro e seis átomos de hidrogênio; **(b)** o açúcar chamado *glicose*, que possui seis átomos de carbono, doze átomos de hidrogênio e seis de oxigênio.

2.37 Quantos átomos de hidrogênio existem em cada uma das fórmulas: **(a)** C_2H_5OH; **(b)** $Ca(CH_3COO)_2$; **(c)** $(NH_4)_3PO_4$?

2.38 Quantos dos átomos indicados estão representados por cada fórmula química: **(a)** átomos de carbono em $C_2H_5COOCH_3$; **(b)** átomos de oxigênio em $Ca(ClO_3)_2$; **(c)** átomos de hidrogênio em $(NH_4)_2HPO_4$?

2.39 Escreva as fórmulas molecular e estrutural para os compostos representados pelos seguintes modelos moleculares:

2.40 Escreva as fórmulas molecular e estrutural para os compostos representados pelos seguintes modelos moleculares:

2.41 Escreva a fórmula mínima que corresponde a cada uma das seguintes fórmulas moleculares: **(a)** Al_2Br_6; **(b)** C_8H_{10}; **(c)** $C_4H_8O_2$; **(b)** P_4O_{10}; **(e)** $C_6H_4Cl_2$; **(f)** $B_3N_3H_6$.

2.42 Na lista seguinte, encontre os grupos de compostos que têm a mesma fórmula mínima: C_2H_2, N_2O_4, C_2H_4, C_6H_6, NO_2, C_3H_6, C_4H_8.

2.43 Cada um dos seguintes elementos é capaz de formar um íon em reações químicas. Recorrendo a uma tabela periódica, determine a carga do íon mais estável de cada um deles: **(a)** Al; **(b)** Ca; **(c)** S; **(d)** I; **(e)** Cs.

2.44 Usando a tabela periódica, determine a carga dos íons dos seguintes elementos: **(a)** Sc; **(b)** Sr; **(c)** P; **(d)** K; **(e)** F.

2.45 Usando a tabela periódica para guiá-lo, determine a fórmula e o nome dos compostos formados pelos seguintes elementos: **(a)** Ga e F; **(b)** Li e H; **(c)** Al e I; **(d)** K e S.

2.46 A carga mais comum associada com a prata em seus compostos é 1+. Indique as fórmulas mínimas que você esperaria para os compostos formados entre Ag e **(a)** iodo; **(b)** enxofre; **(c)** flúor.

2.47 Determine a fórmula mínima para os compostos iônicos formados por: **(a)** Ca^{2+} e Br^-; **(b)** NH_4^+ e Cl^-; **(c)** Al^{3+} e $C_2H_3O_2^-$; **(d)** K^+ e SO_4^{2-}; **(e)** Mg^{2+} e PO_4^{3-}.

2.48 Determine as fórmulas químicas dos compostos formados pelos seguintes pares de íons: **(a)** NH_4^+ e SO_4^{2-}; **(b)** Cu^+ e S^{2-}; **(c)** La^{3+} e F^-; **(d)** Ca^{2+} e PO_4^{3-}; **(e)** Hg_2^{2+} e CO_3^{2-}.

2.49 Determine se cada um dos seguintes compostos é molecular ou iônico: **(a)** B_2H_6; **(b)** CH_3OH; **(c)** $LiNO_3$; **(d)** Sc_2O_3; **(e)** CsBr; **(f)** NOCl; **(g)** NF_3; **(h)** Ag_2SO_4.

2.50 Quais dos seguintes compostos são iônicos e quais são moleculares: **(a)** PF_5; **(b)** NaI; **(c)** SCl_2; **(d)** $Ca(NO_3)_2$; **(e)** $FeCl_3$; **(f)** LaP; **(g)** $CoCO_3$; **(h)** N_2O_4?

Nomenclatura de compostos inorgânicos; moléculas orgânicas

2.51 Dê a fórmula química para: **(a)** íon cloreto; **(b)** íon clorato; **(c)** íon perclorato; **(d)** íon hipoclorito.

2.52 Selênio, um elemento nutricionalmente necessário em quantidades mínimas, forma compostos análogos ao enxofre. Dê nome aos seguintes íons: **(a)** SeO_4^{2-}; **(b)** Se^{2-}; **(c)** HSe^-; **(d)** $HSeO_3^-$.

2.53 Dê nome aos seguintes compostos iônicos: **(a)** AlF_3; **(b)** $Fe(OH)_2$; **(c)** $Cu(NO_3)_2$; **(d)** $Ba(ClO_4)_2$; **(e)** Li_3PO_4; **(f)** Hg_2S; **(g)** $Ca(C_2H_3O_2)_2$; **(h)** $Cr_2(CO_3)_3$; **(i)** K_2CrO_4; **(j)** $(NH_4)_2SO_4$.

2.54 Dê nome aos seguintes compostos iônicos: **(a)** Li_2O; **(b)** $Fe(CO_3)_3$; **(c)** NaClO; **(d)** $(NH_4)_2SO_3$; **(e)** $Sr(CN)_2$; **(f)** $Cr(OH)_3$; **(g)** $Co(NO_3)_2$; **(h)** NaH_2PO_4; **(i)** $KMnO_4$; **(j)** $Ag_2Cr_2O_7$.

2.55 Escreva a fórmula química para os seguintes compostos: **(a)** óxido de cobre(I); **(b)** peróxido de potássio; **(c)** hidróxido de alumínio; **(d)** nitrato de zinco; **(e)** brometo de mercúrio(I); **(f)** carbonato de ferro(III); **(g)** hipobromito de sódio.

2.56 Dê a fórmula química para cada um dos seguintes compostos iônicos: **(a)** dicromato de potássio; **(b)** nitrato de cobalto(II); **(c)** acetato de cromo(III); **(d)** hidreto de sódio; **(e)** hidrogenocarbonato de cálcio; **(f)** bromato de bário; **(g)** perclorato de cobre(II).

2.57 Dê o nome ou a fórmula química, como apropriado, para cada um dos seguintes ácidos: **(a)** $HBrO_3$; **(b)** HBr; **(c)** H_3PO_4; **(d)** ácido hipocloroso; **(e)** ácido iódico; **(f)** ácido sulfuroso.

2.58 Dê o nome ou a fórmula química, como apropriado, para cada um dos seguintes ácidos: **(a)** ácido bromídrico; **(b)** ácido sulfídrico; **(c)** ácido nitroso; **(d)** H_2CO_3; **(e)** $HClO_3$; **(f)** $HC_2H_3O_2$.

2.59 Dê o nome ou a fórmula química, como apropriado, para cada uma das seguintes substâncias moleculares: **(a)** SF_6; **(b)** IF_5; **(c)** XeO_3; **(d)** tetróxido de dinitrogênio; **(e)** cianeto de hidrogênio; **(f)** hexassulfeto de tetrafósforo.

2.60 Os óxidos de nitrogênio são componentes muito importantes na determinação da poluição urbana. Dê o nome de cada um dos seguintes compostos: **(a)** N_2O; **(b)** NO; **(c)** NO_2; **(d)** N_2O_5; **(e)** N_2O_4.

2.61 Escreva a fórmula química para cada uma das substâncias químicas mencionadas nas seguintes descrições (use o encarte deste livro para encontrar os símbolos dos elementos que você não conhece): **(a)** carbonato de zinco pode ser aquecido para formar óxido de zinco e dióxido de carbono. **(b)** Tratamento de dióxido de silício com ácido fluorídrico forma tetrafluoreto de silício e água. **(c)** Dióxido de enxofre reage com água para formar ácido sulfuroso. **(d)** A substância fosfeto de hidrogênio, geralmente chamada de fosfina, é um gás tóxico. **(e)** Ácido perclórico reage com cádmio para formar perclorato de cádmio(II). **(f)** Brometo de vanádio(III) é um sólido colorido.

2.62 Suponha que você encontre as seguintes frases na sua leitura. Qual é a fórmula química para cada substância mencionada? **(a)** Hidrogeno carbonato de sódio é usado como desodorante. **(b)** Hipoclorito de cálcio é usado em algumas soluções alvejantes. **(c)** Cianeto de hidrogênio é um gás muito venenoso. **(d)** Hidróxido de magnésio é usado como purgante. **(e)** Fluoreto de estanho(II) vem sendo utilizado como aditivo de fluoreto em pastas de dente. **(f)** Quando se trata sulfeto de cádmio com ácido sulfúrico, vapores de sulfeto de hidrogênio são desprendidos.

2.63 **(a)** O que é um hidrocarboneto? **(b)** Todos os hidrocarbonetos são alcanos? **(c)** Escreva a fórmula estrutural do etano (C_2H_6). **(d)** *n*-butano é o alcano com quatro átomos de carbono alinhados. Escreva a fórmula estrutural desse composto e determine suas fórmulas molecular e mínima.

2.64 **(a)** Qual a terminação usada nos nomes dos alcanos? **(b)** Todos os alcanos são hidrocarbonetos? **(c)** Escreva a fórmula estrutural para o propano (C_3H_8). **(d)** *n*-hexano é um alcano com todos os seus átomos de carbono em uma linha. Escreva a fórmula estrutural para esse composto e determine suas fórmulas molecular e mínima. (*Dica:* Talvez você precise consultar a Tabela 2.6.)

2.65 **(a)** O que é um grupo funcional? **(b)** Qual o grupo funcional que caracteriza um álcool? **(c)** Referindo-se ao Exercício 2.63, escreva a fórmula estrutural do *n*-butanol, o álcool resultante da substituição em um átomo de carbono de uma das pontas do *n*-butano.

2.66 **(a)** O que etano, etanol e etileno têm em comum? **(b)** Qual a diferença entre 1-propanol e propano? **(c)** Com base na fórmula estrutural para o ácido etanóico apresentada no texto, proponha uma fórmula estrutural para o *ácido propanóico*. Qual sua fórmula molecular?

Exercícios adicionais

2.67 Descreva a principal contribuição para a ciência de cada um dos seguintes cientistas: **(a)** Dalton; **(b)** Thomson; **(c)** Millikan; **(d)** Rutherford.

2.68 Suponha que um cientista repita o experimento da gota de óleo de Millikan, mas relate as cargas nas gotas usando uma unidade não usual (e imaginária) chamada *warmomb* (wa). Ele obtém os seguintes dados para quatro das gotas:

Gota	Carga calculada (wa)
A	$3,84 \times 10^{-8}$
B	$4,80 \times 10^{-8}$
C	$2,88 \times 10^{-8}$
D	$8,64 \times 10^{-8}$

(a) Se todas as gotas tiverem o mesmo tamanho, qual cairá mais lentamente através do aparelho? **(b)** A partir desses dados, qual a melhor escolha para a carga do elétron em *warmombs*? **(c)** Com base na resposta do item (b), quantos elétrons existem em cada gota? **(d)** Qual é o fator de conversão entre *warmombs* e coulombs?

2.69 O que é radioatividade? Mostre se você concorda ou discorda da seguinte afirmação, e dê suas razões: a descoberta da radiotividade por Henri Becquerel mostra que o átomo não é indivisível como se acreditou por tanto tempo.

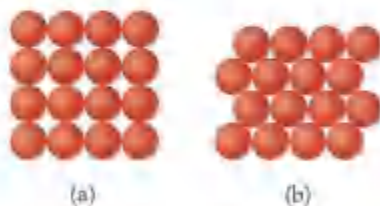
2.70 Como Rutherford interpretou as seguintes observações feitas durante seus experimentos de dispersão de partículas α? **(a)** A maioria das partículas α não é muito desviada quando passava pela película de ouro. **(b)** Poucas partículas α eram desviadas com um ângulo muito

grande. (c) Quais diferenças você esperaria se fosse usado uma película de berílio em vez de uma película de ouro no experimento de dispersão de partículas α?

[2.71] Uma partícula α é o núcleo de um átomo de ^{4}He. **(a)** Quantos prótons e nêutrons existem em uma partícula α? **(b)** Que força mantém os prótons e nêutrons juntos em uma partícula α? **(c)** Qual é a carga, em unidades de carga eletrônica, em uma partícula α? **(d)** A relação carga–massa de uma partícula α é $4{,}8224 \times 10^{4}$ C/g. Baseado na carga da partícula, calcule sua massa em gramas e em *u*. **(e)** Usando os dados da Tabela 2.1, compare sua resposta ao item (d) com a soma das massas de uma partícula subatômica individual. Você pode explicar a diferença na massa? (Se não, abordaremos tais diferenças de massa com mais detalhes no Capítulo 21.)

2.72 A abundância natural do ^{3}He é 0,000137%. **(a)** Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em um átomo de ^{3}He? **(b)** Com base na soma das massas de suas partículas subatômicas, qual você espera ser mais pesado, um átomo de ^{3}He ou um de ^{3}H (também chamado de *trítio*)? **(c)** Com base em sua reposta para o item (b), que precisão seria necessária para um espectrômetro de massa ser capaz de diferenciar entre os picos relativos ao $^{3}He^{+}$ e $^{3}H^{+}$?

2.73 Um cubo de ouro que tem 1,00 cm de lado tem massa de 19,3 g. Um único átomo de ouro tem massa de 197,0 *u*. **(a)** Quantos átomos de ouro há nesse cubo? **(b)** A partir da informação dada, calcule o diâmetro em Å de um único átomo de ouro. **(c)** Quais suposições você fez para chegar à resposta do item (b)?

2.74 O diâmetro do átomo de rubídio é 4,95 Å. Consideraremos duas maneiras diferentes de colocar os átomos em uma superfície. No arranjo A, todos os átomos estão alinhados uns com os outros. O arranjo B é chamado arranjo de *empacotamento denso* porque os átomos situam-se nas *depressões* formadas pela fileira de átomos anterior:

(a) Usando o arranjo A, quantos átomos de Rb poderiam ser colocados em uma superfície quadrática que tem 1,0 cm de lado? **(b)** Quantos átomos de Rb poderiam ser colocados em uma superfície quadrática de 1,0 cm de lado usando o arranjo B? **(c)** Qual o fator de aumento no número de átomos quando se muda do arranjo B para o arranjo A? Se passarmos para três dimensões, qual arranjo levaria a uma maior densidade para o metal Rb?

2.75 **(a)** Aceitando as dimensões do núcleo e do átomo mostradas na Figura 2.12, qual fração do *volume* de um átomo é ocupada pelo núcleo? **(b)** Usando a massa do próton da Tabela 2.1 e admitindo que seu diâmetro é $1{,}0 \times 10^{-15}$ m, calcule a densidade de um próton em g/cm^{3}.

2.76 O elemento oxigênio tem três isótopos naturais, com 8, 9 e 10 nêutrons no núcleo, respectivamente. **(a)** Escreva os símbolos químicos completos para esses três isótopos. **(b)** Descreva as semelhanças e diferenças entre os três tipos de átomos de oxigênio.

2.77 Os químicos normalmente usam o termo *massa atômica* em vez de *massa atômica média*. Mencionamos no texto que o último termo é mais correto. Considerando as unidades de peso e massa, você pode explicar por que esse termo é mais correto?

2.78 O gálio constitui-se de dois isótopos naturais com massas de 68,926 e 70,925 *u*. **(a)** Quantos prótons e quantos nêutrons existem no núcleo de cada isótopo? Escreva o símbolo atômico completo para cada um, mostrando o número atômico e o número de massa. **(b)** A massa atômica média do gálio é 69,72 *u*. Calcule a abundância de cada isótopo.

[2.79] Usando uma referência apropriada como, por exemplo, o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, procure as seguintes informações para o níquel: **(a)** o número de isótopos conhecidos; **(b)** as massas atômicas (em *u*) e a abundância dos cinco isótopos mais abundantes.

[2.80] Existem dois isótopos diferentes para os átomos de bromo. Sob condições normais, bromo elementar consiste de moléculas de Br_2 (Figura 2.19) e a massa de uma molécula de Br_2 é a soma das massas de dois átomos em uma molécula. O espectro de massa de Br_2 consiste de três picos:

Massa (*u*)	Tamanho relativo
157,836	0,2569
159,834	0,4999
161,832	0,2431

(a) Qual a origem de cada pico (qual a constituição de cada isótopo)? **(b)** Qual a massa de cada isótopo? **(c)** Determine a massa molecular média de uma molécula de Br_2. **(d)** Determine a massa atômica média de um átomo de bromo. **(e)** Calcule as abundâncias dos dois isótopos.

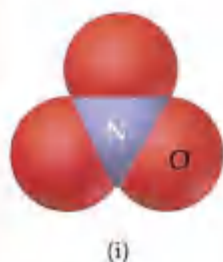
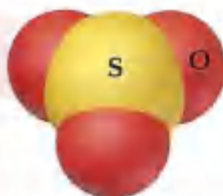
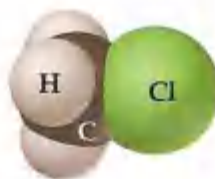
2.81 É comum em espectrometria de massa admitir que a massa de um cátion é igual à massa do átomo que lhe deu origem. **(a)** Usando os dados da Tabela 2.1, determine o número de algarismos significativos que deve ser relatado antes que a diferença nas massas de ^{1}H e $^{1}H^{+}$ seja considerável. **(b)** Qual porcentagem da massa de um átomo de ^{1}H o elétron representa?

2.82 *Bronze* é uma liga metálica geralmente usada para aplicações decorativas e em escultura. Um bronze típico compõe-se de cobre, estanho e zinco com quantidades inferiores de fósforo e chumbo. Localize cada um desses cinco elementos na tabela periódica, escreva seus símbolos e identifique o grupo da tabela periódica ao qual eles pertencem.

2.83 A partir da seguinte lista de elementos — Ar, H, Ga, Al, Ca, Br, Ge, K, O — escolha aquele que melhor se encaixa em cada descrição; use cada elemento apenas uma vez: **(a)** metal alcalino; **(b)** metal alcalino terroso; **(c)** gás nobre; **(d)** halogênio; **(e)** metalóide; **(f)** não-metal listado no grupo 1A; **(g)** metal que forma um íon

3+; **(h)** não-metal que forma um íon 2–; **(i)** elemento parecido com o alumínio.

2.84 Os primeiros átomos de seabórgio (Sg) foram identificados em 1974. O isótopo de Sg com maior meia-vida tem um número de massa de 266. **(a)** Quantos prótons, elétrons e nêutrons existem no nuclídeo de ^{266}Sg? **(b)** Os átomos de Sg são muito instáveis e torna-se difícil estudar as propriedades desse elemento. Baseado na posição do Sg na tabela periódica, com qual elemento ele mais se parece em suas propriedades químicas?

2.85 Entre as estruturas moleculares aqui apresentadas, identifique a que corresponde a cada uma das seguintes espécies: **(a)** gás cloro; **(b)** propano, C_3H_8; **(c)** íon nitrato; **(d)** trióxido de enxofre; **(e)** cloreto de metila, CH_3Cl.

2.86 Preencha as lacunas da seguinte tabela:

Símbolo	$^{102}Ru^{3+}$				Ce
Prótons		34	76		
Nêutrons		46	116	74	82
Elétrons		36		54	
Carga líquida			2+	1–	3+

2.87 Dê o nome dos seguintes óxidos. Considerando que os compostos são iônicos, que carga está associada ao elemento metálico em cada caso? **(a)** NiO; **(b)** MnO_2; **(c)** Cr_2O_3; **(d)** MoO_3.

2.88 O ácido iódico tem fórmula molecular HIO_3. Escreva as fórmulas para os seguintes: **(a)** ânion iodato; **(b)** ânion periodato; **(c)** ânion hipoidito; **(d)** ácido hipoidoso; **(e)** ácido periódico.

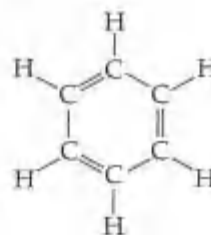
2.89 Os elementos em um mesmo grupo da tabela periódica freqüentemente formam oxiânions com a mesma fórmula geral. Os ânions também recebem os nomes de maneira análoga. Baseado nessas observações, sugira uma fórmula química ou nome, como apropriado, para cada um dos seguintes íons: **(a)** BrO_4^-; **(b)** SeO_3^{2-}; **(c)** íon arsenato; **(d)** íon hidrogenotelurato.

2.90 Dê os nomes químicos de cada um dos seguintes compostos comuns: **(a)** NaCl (sal de cozinha); **(b)** $NaHCO_3$ (bicarbonato de sódio); **(c)** NaOCl (presente em vários alvejantes); **(d)** NaOH (soda cáustica); **(e)** $(NH_4)_2CO_3$ (sais aromáticos); **(f)** $CaSO_4$ (gesso calcinado).

2.91 Muitas substâncias comuns têm nomes vulgares e não sistemáticos. Para cada uma das seguintes, dê o nome sitemático correto: **(a)** salitre, KNO_3; **(b)** barrilha, Na_2CO_3; **(c)** cal, CaO; **(d)** ácido muriático, HCl; **(e)** sal de Epsom, $MgSO_4$; **(f)** leite de magnésia, $Mg(OH)_2$.

2.92 Muitos íons e compostos têm nomes muito parecidos e existe grande possibilidade de confundi-los. Escreva as fórmulas químicas corretas para distingui-los: **(a)** sulfeto de cálcio e hidrogenossulfeto de cálcio; **(b)** ácido bromídrico e ácido brômico; **(c)** nitreto de alumínio e nitrito de alumínio; **(d)** óxido de ferro(II) e óxido de ferro(III); **(e)** amônia e íon amônio; **(f)** sulfito de potássio e bissulfito de potássio; **(g)** cloreto mercuroso e cloreto mercúrico; **(h)** ácido clórico e ácido perclórico.

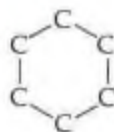
[2.93] Usando o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, encontre a densidade, o ponto de fusão e o ponto de ebulição para **(a)** PF_5; **(b)** $SiCl_4$; **(c)** etanol, C_2H_6O.

2.94 *Hidrocarbonetos aromáticos* são hidrocarbonetos derivados do benzeno (C_6H_6). A fórmula estrutural para o benzeno é a seguinte:

(a) Qual é a fórmula mínima do benzeno? **(b)** O benzeno é um alcano? Explique resumidamente sua resposta. **(c)** O álcool derivado do benzeno, chamado *fenol*, é usado como desinfetante e anestésico tópico. Proponha uma fórmula estrutural para o fenol e determine sua fórmula molecular.

[2.95] O benzeno (C_6H_6, veja o exercício anterior) contém 0,9226 g de carbono por grama de benzeno; a massa restante é hidrogênio. A tabela a seguir lista o conteúdo de carbono por grama de substância para vários outros hidrocarbonetos aromáticos:

Hidrocarboneto aromático	Gramas de carbono por grama de hidrocarboneto
Xileno	0,9051
Bifenil	0,9346
Mesitileno	0,8994
Tolueno	0,9125

(a) Para o benzeno, calcule a massa de H que combina com 1 g de C. **(b)** Para os hidrocarbonetos listados na tabela, calcule a massa de H que combina com 1 g de C. **(c)** Comparando os resultados do item (b) com os do item (a), determine as razões dos menores números de átomos de hidrogênio por átomo de carbono para os hidrocarbonetos na tabela. **(d)** Escreva as fórmulas mínimas para os hidrocarbonetos na tabela.

2.96 O composto *ciclo-hexano* é um alcano no qual seis átomos de carbono formam um ciclo. A fórmula estrutural incompleta é a seguinte:

(a) Complete a fórmula estrutural para o ciclo-hexano. **(b)** A fórmula molecular do ciclo-hexano é a mesma do *n*-hexano, na qual os átomos de carbono estão em uma linha reta? Se possível, comente sobre a razão de quaisquer diferenças. **(c)** Proponha uma fórmula estrutural para o *ciclo-hexanol*, o álcool derivado do ciclo-hexano. **(d)** Proponha uma fórmula estrutural para o *ciclo-hexeno*, que tem uma ligação dupla carbono–carbono. Ele tem a mesma fórmula molecular do ciclo-hexano?

2.97 A tabela periódica ajuda a organizar o comportamento químico dos elementos. Por meio de discussão de sala de aula ou como um pequeno trabalho, descreva como a tabela periódica é organizada e cite tantas maneiras quantas você possa imaginar nas quais a posição de um elemento na tabela relaciona-se com suas propriedades químicas e físicas.

Capítulo 3

Estequiometria: Cálculo com Fórmulas e Equações Químicas

Figura 3.1 Antoine Lavoisier (1734-1794) conduziu muitos estudos importantes sobre reações de combustão. Infelizmente, sua carreira foi interrompida cedo pela Revolução Francesa. Ele era membro da nobreza francesa e trabalhava como cobrador de impostos. Foi guilhotinado em 1794 durante os meses finais do Reino do Terror. Atualmente, ele é considerado o pai da química moderna por ter conduzido experimentos cuidadosamente controlados e por ter utilizado formas de medidas quantitativas.

3.1 Equações químicas

As reações químicas são representadas de forma concisa pelas **equações químicas**. Quando o hidrogênio (H_2) entra em combustão, por exemplo, reage com o oxigênio (O_2) do ar para formar água (H_2O) (Figura 3.2). Escrevemos a equação química para essa reação como a seguir:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \qquad [3.1]$$

Lemos o sinal + como 'reage com' e a seta como 'produz'. As fórmulas químicas à esquerda da seta representam as substâncias de partida, chamadas **reagentes**. As fórmulas químicas à direita da seta representam as substâncias produzidas na reação, chamadas **produtos**. Os números diante das fórmulas são os *coeficientes*. (Como em uma equação algébrica, o numeral 1 em geral não é escrito.)

Uma vez que os átomos não são formados nem destruídos em uma reação, a equação química deve ter um número igual de átomos de cada elemento de cada lado da seta. Quando essa condição é satisfeita, diz-se que a equação está *balanceada*. No lado direito da Equação 3.1, por exemplo, existem duas moléculas de H_2O, cada uma delas constituída de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Portanto, $2H_2O$ (lê-se: "duas moléculas de água") contêm $2 \times 2 = 4$ átomos de H e $2 \times 1 = 2$ átomos de O, como visto no desenho à margem. Já que existem também quatro átomos de H e dois átomos de O do lado esquerdo da equação, ela está balanceada.

Uma vez que sabemos as fórmulas dos reagentes e produtos em uma reação, podemos escrever a equação não-balanceada. Então fazemos o balanceamento da equação determinando os coeficientes que fornecem números iguais de cada tipo de átomo de cada lado da equação. Geralmente, uma equação balanceada deve conter os menores coeficientes inteiros possíveis.

Ao balancear equações, é importante entender as diferenças entre um coeficiente diante de uma fórmula e um índice inferior na fórmula. Recorra à Figura 3.3. Observe que trocando um índice inferior em uma fórmula — de H_2O para H_2O_2, por exemplo — a identidade do produto químico é modificada. A substância H_2O_2, peróxido de hidrogênio, é bem diferente de água. *Índices inferiores nunca devem ser mudados ao balancear uma equação.* Ao contrário, colocar um coeficiente na frente de uma fórmula química muda apenas a *quantidade*, e não a *identidade* das substâncias. Portanto, $2H_2O$ significa duas moléculas de água, $3H_2O$ significa três moléculas de água e assim por diante.

Para ilustrar o processo de balanceamento de equações, considere a reação que ocorre quando o metano (CH_4), o principal componente do gás natural, queima-se ao ar para produzir o gás dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água (H_2O). Esses dois produtos contêm átomos de oxigênio que vêm do O_2 do ar. Dizemos que a combustão ao ar é 'favorecida pelo oxigênio', significando que o oxigênio é um reagente. A equação não-balanceada é

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad \text{(não-balanceada)} \qquad [3.2]$$

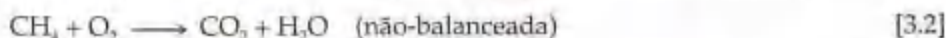



Figura 3.2 Combustão do gás hidrogênio. O gás é borbulhado por uma solução de sabão formando bolhas cheias de hidrogênio. Enquanto as bolhas flutuam para a superfície, elas são queimadas por uma vela em um bastão longo. A chama de cor laranja deve-se à reação do hidrogênio com o oxigênio do ar e resulta na formação de vapor de água.

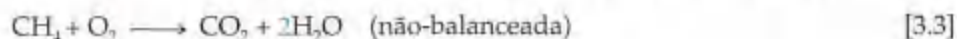
ATIVIDADE
Leitura de uma reação química

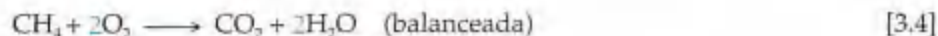
Símbolo químico	Significado	Composição
H_2O	Uma molécula de água:	Dois átomos de H e um átomo de O
$2H_2O$	Duas moléculas de água:	Quatro átomos de H e dois átomos de O
H_2O_2	Uma molécula de peróxido de hidrogênio:	Dois átomos de H e dois átomos de O

Figura 3.3 Ilustração da diferença entre um índice inferior em uma fórmula química e um coeficiente diante da fórmula. Note que o número de átomos de cada tipo (listado ao lado de composição) é obtido pela multiplicação do coeficiente pelo índice inferior associado a cada elemento da fórmula.

Geralmente é melhor balancear primeiro os elementos que aparecem em um menor número de fórmulas químicas de cada lado da equação. No nosso exemplo, tanto o C quanto o H aparecem em apenas um reagente e, separadamente, em um produto cada um, portanto começamos examinando o CH_4. Vamos considerar primeiro o carbono e depois o hidrogênio.

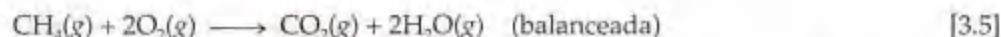
Uma molécula de CH_4 contém o mesmo número de átomos de C (um) que uma molécula de CO_2. Portanto, os coeficientes para essas substâncias *devem* ser os mesmos e escolhemos 1 para ambos à medida que começamos o processo de balanceamento. Entretanto, o reagente CH_4 contém mais átomos de H (quatro) que o produto H_2O (dois). Se colocamos um coeficiente 2 diante de H_2O, existirão quatro átomos de H em cada lado da equação:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(não-balanceada)} \qquad [3.3]$$

Nesse estágio, os produtos têm mais átomos de O (quatro — dois de cada CO_2 e dois da $2H_2O$) do que os reagentes (dois). Se colocamos o coeficiente 2 diante do O_2, completamos o balanceamento fazendo o número de átomos de O ser igual em ambos os lados da equação:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(balanceada)} \qquad [3.4]$$

A visão molecular da equação balanceada é mostrada na Figura 3.4.

O método adotado para balancear a Equação 3.4 é, em grande parte, de tentativa-e-erro. Balanceamos cada tipo de átomo sucessivamente, ajustando os coeficientes como necessário. Esse método funciona para a maioria das equações químicas.

Normalmente informações adicionais são incluídas nas fórmulas em equações balanceadas para indicar o estado físico de cada reagente e produtos. Usamos os símbolos (*g*), (*l*), (*s*) e (*aq*) para gás, líquido, sólido e soluções aquosas (água), respectivamente. Portanto, a Equação 3.4 pode ser escrita

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \text{(balanceada)} \qquad [3.5]$$

Algumas vezes as condições (como temperatura ou pressão) sob as quais a reação ocorre aparecem acima ou abaixo da seta da reação. O símbolo Δ é, em geral, colocado acima da seta para indicar o uso de aquecimento.

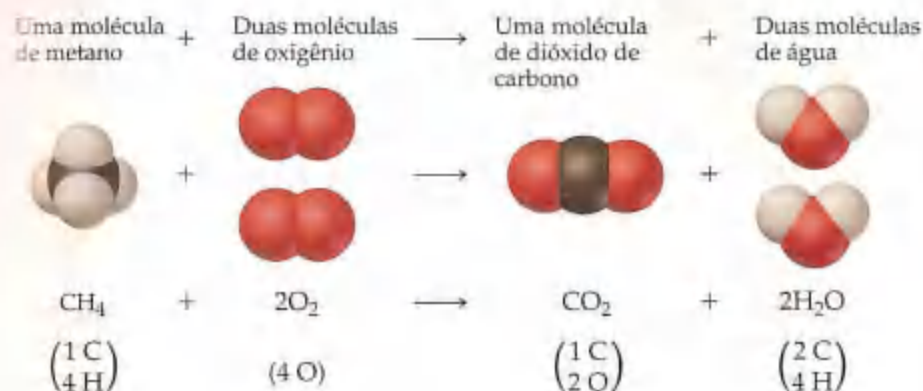



Figura 3.4 Equação química balanceada para a combustão de CH_4. Os desenhos das moléculas envolvidas chamam a atenção para a conservação dos átomos pela reação.

ATIVIDADES
Leitura de uma equação química balanceada, Contagem de átomos, Balanceamento de equações

FILME
Sódio e potássio na água

COMO FAZER 3.1

Faça o balanceamento da seguinte equação:

$$Na(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

Solução Começamos pela contagem dos átomos de cada tipo nos dois lados da seta. Os átomos de Na e O estão balanceados (um Na e um O de cada lado), mas existem dois átomos de H à esquerda e três átomos de H à direita. Para aumentar o número de átomos de H à esquerda, colocamos o coeficiente 2 em frente de H_2O:

$$Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

Esta escolha é uma tentativa inicial, mas coloca-nos no caminho certo. Agora que temos $2H_2O$, precisamos recuperar o balanceamento dos átomos de O. Podemos recuperá-lo indo para o outro lado da equação e colocando um coeficiente 2 diante de NaOH:

$$Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

Isso faz com que os átomos de H fiquem balanceados, mas requer que voltemos para a esquerda e coloquemos um coeficiente 2 diante de Na para que os átomos de Na fiquem balanceados novamente:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

Finalmente, conferimos o número de átomos de cada elemento e encontramos que temos dois átomos de Na, quatro átomos de H e dois átomos de O em cada lado da equação. A equação está balanceada.

PRATIQUE

Faça o balanceamento das seguintes equações determinando os coeficientes não fornecidos:

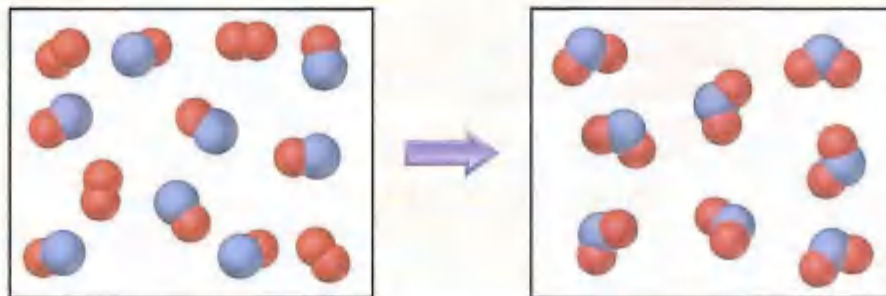
(a) $_Fe(s) + _O_2(g) \longrightarrow _Fe_2O_3(s)$

(b) $_C_2H_4(s) + _O_2(g) \longrightarrow _CO_2(g) + H_2O(g)$

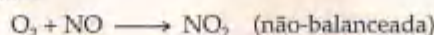
(c) $_Al(s) + _HCl(ag) \longrightarrow _AlCl_3(aq) + H_2(g)$

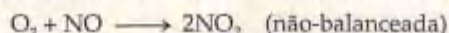
Respostas: **(a)** 4, 3, 2; **(b)** 1, 3, 2, 2; **(c)** 2, 6, 2, 3.

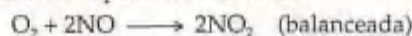
COMO FAZER 3.2

Os diagramas a seguir representam uma reação química na qual as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as esferas azuis são átomos de nitrogênio. **(a)** Escreva as fórmulas químicas para os reagentes e produtos. **(b)** Escreva a equação balanceada para a reação. **(c)** O diagrama é consistente com a lei da conservação de massa?

Solução **(a)** A caixa da esquerda, que representa os reagentes, contém dois tipos de moléculas, aquelas constituídas por dois átomos de oxigênio (O_2) e aquelas constituídas por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio (NO). A caixa da direita, que representa os produtos, contém apenas uma molécula composta de um átomo de nitrogênio e dois átomos de oxigênio (NO_2).

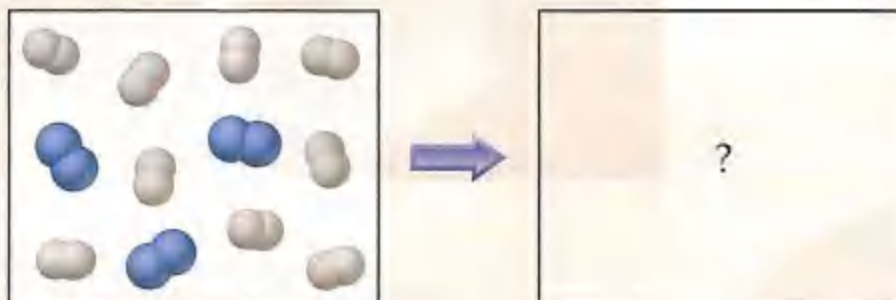
(b) A equação química não-balanceada é

$$O_2 + NO \longrightarrow NO_2 \quad \text{(não-balanceada)}$$

Nessa equação, existem três átomos de O do lado esquerdo da seta e dois átomos de O do lado direito da seta. Podemos aumentar o número de átomos de O colocando um coeficiente 2 do lado dos produtos:

$$O_2 + NO \longrightarrow 2NO_2 \quad \text{(não-balanceada)}$$

Agora existem dois átomos de N e quatro átomos de O à direita. Colocar um coeficiente 2 na frente do NO faz com que tanto os átomos de N quanto os átomos de O fiquem balanceados:

$$O_2 + 2NO \longrightarrow 2NO_2 \quad \text{(balanceada)}$$

(c) A caixa da esquerda (reagentes) contém quatro moléculas de O_2 e oito moléculas de NO. Portanto, a razão molecular é um O_2 para cada dois NO, como exigido pela equação balanceada. A caixa da direita (produtos) contém oito moléculas de NO_2. O número de moléculas de NO_2 à direita é igual ao número de moléculas de NO à esquerda, como a equação balanceada exige. Contando os átomos, encontramos oito átomos de N em oito moléculas de NO na caixa da esquerda. Existem $4 \times 2 = 8$ átomos de O nas moléculas de O_2 e oito átomos de O nas moléculas de NO, perfazendo um total de 16 átomos de O. Na caixa da direita, encontramos oito átomos de N e $8 \times 2 = 16$ átomos de O em oito moléculas de NO_2. Uma vez que existem números iguais de átomos de N e de O nas duas caixas, o desenho é consistente com a lei da conservação de massa.

PRATIQUE

Para ser consistente com a lei da conservação de massa, quantas moléculas de NH_3 devem ser mostradas na caixa da direita do seguinte diagrama?

Resposta: Seis moléculas de NH_3.

3.2 Alguns padrões simples de reatividade química

Nessa seção examinaremos três tipos simples de reações que veremos com freqüência no decorrer do capítulo. A primeira razão para examinar essas reações é nos familiarizarmos mais com reações químicas e suas reações balanceadas. A segunda razão é considerar como podemos prever os produtos de algumas reações sabendo apenas seus reagentes. O segredo para prever os produtos formados em determinada combinação de reagentes é reconhecer padrões gerais de reatividade química. Reconhecer um padrão de reatividade para uma classe de substância fornece um entendimento mais amplo do que simplesmente decorar um grande número de reações não relacionadas entre si.

Reações de combinação e decomposição

A Tabela 3.1 resume dois tipos simples de reações: reações de combinação e de decomposição. Em uma **reação de combinação** duas ou mais substâncias reagem para formar um produto. Existem vários exemplos de tais reações, especialmente aquelas nas quais os elementos se combinam para formar compostos. Por exemplo, magnésio metálico queima-se ao ar com uma claridade ofuscante para produzir óxido de magnésio, como mostrado na Figura 3.5:

TABELA 3.1 Reações de combinação e decomposição

Reações de combinação	
$A + B \longrightarrow C$	Dois reagentes se combinam para formar um único produto. Muitos elementos reagem com outros dessa maneira para formar compostos.
$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	
$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$	
$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow CaOH_2(s)$	
Reações de decomposição	
$C \longrightarrow A + B$	Um único reagente quebra-se para formar duas ou mais substâncias. Muitos compostos reagem dessa maneira quando aquecidos.
$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$	
$PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$	
$Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(l)$	

FILMES
Reações com oxigênio, Formação de água

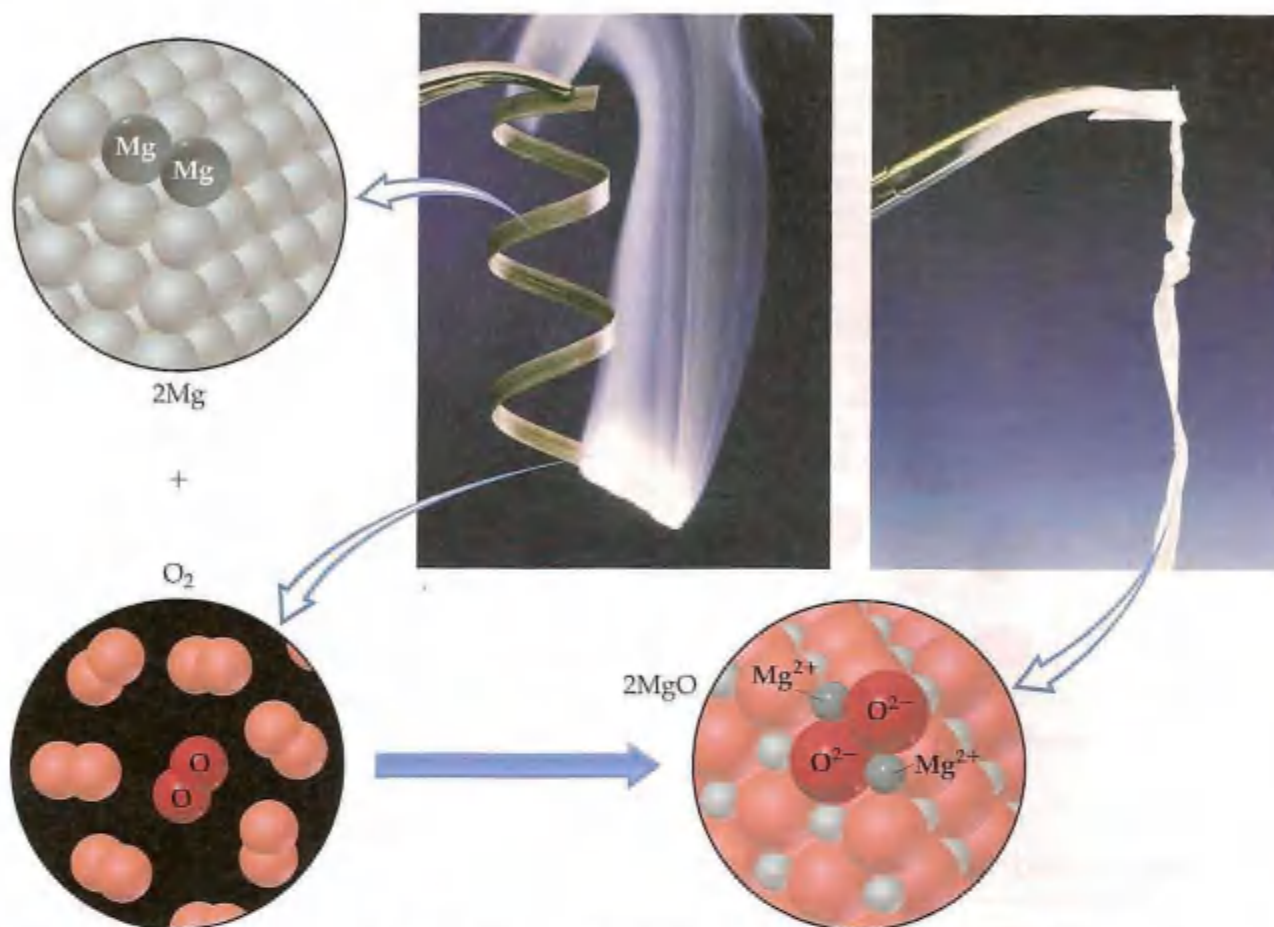



Figura 3.5 Quando o magnésio metálico se queima, os átomos de Mg reagem com moléculas de O_2 do ar para formar óxido de magnésio, MgO, um sólido iônico: $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$. As fotos mostram o que se vê no laboratório. O cordão de metal de magnésio (à esquerda) é envolto em oxigênio do ar, e, enquanto ele se queima, uma chama intensa é produzida. Ao final da reação, sobra uma fita bem frágil de um sólido branco, MgO. Os modelos mostram a visão em nível atômico dos reagentes e produtos.

$$2Mg(s)+O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) \qquad [3.6]$$

Figura 3.6
A decomposição da azida de sódio, $NaN_3(s)$, é usada para inflar *airbags* de automóveis. Quando ela é inflamada de maneira adequada, o NaN_3 se decompõe rapidamente, formando gás nitrogênio, $N_2(g)$, que expande o *airbag*.

Essa reação é usada para produzir a chama brilhante gerada por sinais luminosos.

Quando uma reação de combinação ocorre entre um metal e um não-metal, como na Equação 3.6, o produto é um sólido iônico. Relembre que a fórmula de um composto iônico pode ser determinada a partir das cargas dos íons envolvidos. (Seção 2.7)

Quando o magnésio reage com o oxigênio, por exemplo, o magnésio perde elétrons e forma o íon magnésio, Mg^{+2}. O oxigênio ganha elétrons e forma o íon óxido, O^{2-}. Portanto, o produto da reação é MgO. Você deve ser capaz de reconhecer se uma reação é de combinação e prever os produtos de uma reação de combinação na qual os reagentes são um metal e não-metal.

Em uma **reação de decomposição** uma substância sobre uma reação para produzir outras ou mais substâncias. Muitos compostos sofrem reações de decomposição quando aquecidos. Por exemplo, muitos carbonatos metálicos decompõem-se para formar óxidos metálicos e dióxido de carbono quando aquecidos:

$$CaCO3(s) \longrightarrow CaO(s)+CO_2(g) \qquad [3.7]$$

A decomposição de $CaCO_3$ é um importante processo comercial. Calcário ou conchas do mar, constituídos basicamente de $CaCO_3$, são aquecidos para preparar CaO, o qual é conhecido como cal ou cal viva. Mais de $2{,}0 \times 10^{10}$ kg (22 milhões de toneladas) de CaO são usadas nos Estados Unidos anualmente, sobretudo para fabricar vidro, obter ferro a partir de seu minério e produzir argamassa para assentar tijolos.

A decomposição da azida de sódio (NaN_3) libera $N_2(g)$ rapidamente. Essa reação é usada para encher os *airbags* de segurança nos automóveis (Figura 3.6):

$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g) \quad [3.8]$$

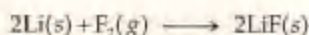
O sistema é desenvolvido de forma que um impacto aqueça uma tampa detonadora, que por sua vez causa a decomposição explosiva do NaN_3. Uma pequena quantidade de NaN_3 (aproximadamente 100 g) forma grande quantidade de gás (aproximadamente 50 L). Abordaremos os volumes dos gases produzidos em reações químicas na Seção 10.5.

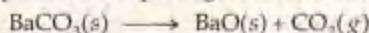
COMO FAZER 3.3

Escreva as equações balanceadas das seguintes reações: **(a)** A reação de combinação que ocorre quando o lítio metálico reage com o gás flúor. **(b)** A reação de decomposição que ocorre quando o sólido carbonato de bário é aquecido. (Dois produtos são formados: um sólido e um gás.)

Solução **(a)** O símbolo para o lítio é Li. Com exceção do mercúrio, todos os metais são sólidos à temperatura ambiente. O flúor existe como uma molécula diatômica (veja Figura 2.19). Portanto, os reagentes são $Li(s)$ e $F_2(g)$. O produto consistirá de um metal e um não-metal, logo esperamos que ele seja um sólido iônico. Os íons de lítio têm carga 1+, Li^+, enquanto os íons fluoreto têm carga 1–, F^-. A fórmula química para o produto é LiF.

A equação química balanceada é

$$2Li(s) + F_2(g) \longrightarrow 2LiF(s)$$

(b) A fórmula química para o carbonato de bário é $BaCO_3$. Como dito no texto, muitos carbonatos decompõem-se para formar óxidos metálicos e dióxido de carbono quando aquecidos. Na Equação 3.7, por exemplo, $CaCO_3$ decompõe-se formando CaO e CO_2. Assim, esperamos que $BaCO_3$ se decomponha em BaO e CO_2. Além disso, tanto o bário quanto o cálcio pertencem ao grupo 2A da tabela periódica, o que sugere mais ainda que eles reajam do mesmo modo:

$$BaCO_3(s) \longrightarrow BaO(s) + CO_2(g)$$

PRATIQUE

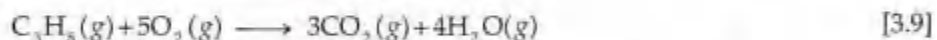
Escreva as equações químicas balanceadas para as seguintes reações: **(a)** sulfeto de mercúrio(II) sólido decompõe-se em seus elementos constituintes quando aquecido. **(b)** A superfície do alumínio metálico sofre uma reação de combinação com o oxigênio do ar.

Respostas: **(a)** $HgS(s) \longrightarrow Hg(l) + S(s)$; **(b)** $4Al(s) + 3O_2(s) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$.

Combustão ao ar

As **reações de combustão** são reações rápidas que produzem uma chama. A maioria das reações de combustão que observamos envolve O_2 do ar como reagente. A Equação 3.5 e o exercício "Pratique 3.1 (b)" ilustram uma classe geral de reações envolvendo queima ou combustão de compostos hidrocarbonetos (compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio, como CH_4 e C_2H_4). (Seção 2.9)

Quando hidrocarbonetos sofrem combustão ao ar, eles reagem com O_2 para formar CO_2 e H_2O.[1] O número de moléculas de O_2 necessárias na reação e o número de moléculas de CO_2 e H_2O formadas dependem da composição do hidrocarboneto, o qual atua como o combustível da reação. Por exemplo, a combustão de propano (C_3H_8), um gás usado para cozinhar e aquecer residências, é descrito pela seguinte equação:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g) \quad [3.9]$$

O estado físico da água, $H_2O(g)$ ou $H_2O(l)$, depende das condições da reação. Vapor de água, $H_2O(g)$, é formado a altas temperaturas em um recipiente aberto. A chama azul produzida quando o propano se queima é mostrada na Figura 3.7.

1 Quando existe uma quantidade insuficiente de O_2 presente, monóxido de carbono (CO) será formado com CO_2. Se a quantidade de O_2 é extremamente restrita, partículas finas de carbono, chamadas de fuligem, serão produzidas. A combustão *completa* produz CO_2. A menos que se especifique o contrário, trataremos *combustão* com o significado de *combustão completa*.

Figura 3.7 O propano, C_3H_8, queima-se ao ar, produzindo uma chama azul. O líquido propano vaporiza-se e mistura-se com o ar quando escapa pelo bico.

A combustão de derivados de hidrocarbonetos contendo oxigênio, como CH_3OH, também produz CO_2 e H_2O. A regra simples de que hidrocarbonetos e seus derivados análogos que contêm oxigênio formam CO_2 e H_2O quando se queimam resume o comportamento de aproximadamente 3 milhões de compostos. Muitas substâncias que nossos corpos usam como fonte de energia, a glicose ($C_6H_{12}O_6$), por exemplo, reagem com o O_2 de maneira análoga em nossos organismos formando CO_2 e H_2O. Porém, em nosso organismo as reações ocorrem em uma série de etapas à temperatura do corpo. Essas reações são descritas como *reações de oxidação*, e não como reações de combustão.

COMO FAZER 3.4

Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre quando o metanol, $CH_3OH(l)$, é queimado ao ar.

Solução Quando qualquer composto contendo C, H e O sofre combustão, ele reage com o $O_2(g)$ do ar para produzir $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. Portanto, a equação não balanceada é

$$CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

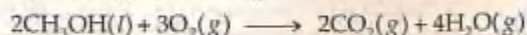
Uma vez que CH_3OH tem apenas um átomo de C, podemos começar o balanceamento usando o coeficiente 1 para o CO_2. Já que o CH_3OH tem quatro átomos de H, colocamos um coeficiente 2 diante de H_2O para balancear os átomos de H:

$$CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Isso nos dá quatro átomos de O junto dos produtos e três junto dos reagentes (um em CH_3OH e dois em O_2). Podemos colocar o coeficiente fracionário $\frac{3}{2}$ em frente do O_2 para dar quatro átomos de O junto dos reagentes (existem $\frac{3}{2} \times 2 = 3$ átomos de O em $\frac{3}{2}O_2$):

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Apesar de a equação estar agora balanceada, esta não é sua forma mais comum porque contém um coeficiente fracionário. Se multiplicarmos cada lado da equação por 2, eliminaremos a fração e chegaremos à seguinte equação balanceada:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g)$$

PRATIQUE

Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre quando o etanol, $C_2H_5OH(l)$, é queimado ao ar.

Resposta: $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$

3.3 Massa molecular

Tanto as fórmulas quanto as equações químicas têm significado *quantitativo;* os índices inferiores nas fórmulas e os coeficientes nas equações representam quantidades precisas. A fórmula H_2O indica que a molécula dessa substância contém exatamente dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Analogamente, a equação química balanceada para a combustão do propano — $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$, mostrada na Equação 3.9 — indica que a combustão de uma molécula de C_3H_8 necessita de cinco moléculas de O_2 e produz exatamente três moléculas de CO_2 e quatro de H_2O. Mas como relacionamos os números de átomos e moléculas com as quantidades que medimos no laboratório? Apesar de não podermos contar átomos ou moléculas diretamente, podemos determinar indiretamente seus números se conhecemos as massas. Assim, antes que possamos seguir os aspectos quantitativos de fórmulas e equações químicas, precisamos examinar as massas dos átomos e moléculas, o que faremos nesta seção e na próxima.

Peso molecular e massa molecular

O **peso molecular, peso fórmula** ou **massa molecular** de uma substância é a soma das massas atômicas de cada átomo em sua fórmula química. Neste livro adotaremos o termo massa molecular porque foi sugerido pela Iupac e é o mais correto. O termo peso fórmula não é usado no Brasil. O peso molecular, apesar de ser muito usado, não é correto porque peso é a massa multiplicada pela aceleração da gravidade. O ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, possui massa molecular igual a 98,1 *u*.

$$\begin{aligned} \text{MM do } H_2SO_4 &= 2(\text{MA do H}) + (\text{MA do S}) + 4(\text{MA do O}) \\ &= 2(1{,}0\ u) + 32{,}1\ u + 4(16{,}0\ u) \\ &= 98{,}1\ u \end{aligned}$$

Arredondamos as massas moleculares para uma casa depois da vírgula. As massas moleculares serão arredondadas dessa forma para a maioria dos problemas.

Se a fórmula química é simplesmente o símbolo químico de um elemento, como Na, a massa molecular é igual à massa atômica do elemento. A massa molecular da glicose ($C_6H_{12}O_6$), por exemplo, é

$$\text{MM de } C_6H_{12}O_6 = 6(12{,}0\ u) + 12(1{,}0\ u) + 6(16{,}0\ u) = 180{,}0\ u$$

Uma vez que substâncias iônicas existem como redes tridimensionais de íons (Figura 2.23), não é apropriado falar de moléculas de NaCl. Em vez disso, falamos em *fórmula unitária*, representada pela fórmula química da substância. A fórmula unitária do NaCl compõe-se de um íon Na^+ e um íon Cl^-. Portanto, a massa molecular do NaCl é a massa de uma fórmula unitária:

$$\text{MM do NaCl} = 23{,}0\ u + 35{,}5\ u = 58{,}5\ u$$

COMO FAZER 3.5

Calcule a massa molecular de **(a)** sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (açúcar refinado) e **(b)** nitrato de cálcio, $Ca(NO_3)_2$.

Solução **(a)** Somando as massas dos átomos na sacarose, vemos que a massa molecular é 342,0 *u*:

12 átomos de C	=	12(12,0 *u*)	=	144,0 *u*
22 átomos de H	=	22(1,0 *u*)	=	22,0 *u*
11 átomos de O	=	1(16,0 *u*)	=	176,0 *u*
				342,0 *u*

(b) Se uma fórmula química tem parênteses, o índice inferior fora do parênteses é multiplicado por todos os átomos dentro dele. Assim, para $Ca(NO_3)_2$, temos

1 átomo de Ca	=	1(40,1 *u*)	=	40,1 *u*
2 átomos de N	=	2(14,0 *u*)	=	28,0 *u*
6 átomos de O	=	6(16,0 *u*)	=	96,0 *u*
				164,1 *u*

PRATIQUE

Calcule a massa molecular de **(a)** $Al(OH)_3$ e **(b)** CH_3OH.

Respostas: **(a)** 78,0 *u*; **(b)** 32,0 *u*.

Composição percentual a partir das fórmulas

Ocasionalmente teremos de calcular a *composição percentual* de um composto (isto é, a contribuição percentual em massa de cada elemento na substância). Por exemplo, no intuito de se verificar a pureza de um composto, podemos querer comparar a composição percentual calculada da substância com a encontrada experimentalmente. Calcular a composição percentual é um problema direto se conhecemos a fórmula química. O cálculo depende da massa molecular da substância, da massa atômica de cada elemento no qual estamos interessados e do número de átomos de cada elemento na fórmula química:

$$\% \text{ do elemento} = \frac{(\text{número de átomos desse elemento})(\text{massa atômica do elemento})}{(\text{massa molecular do composto})} \times 100\% \qquad [3.10]$$

COMO FAZER 3.6

Calcule a composição percentual de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Solução Vamos examinar essa questão usando as etapas de resolução de problemas dadas no quadro "Estratégias em química: Resolvendo problemas".

Análise: dada a fórmula química de um composto, $C_{12}H_{22}O_{11}$, pede-se para calcular a composição percentual, ou seja, a porcentagem em massa de seus elementos constituintes (C, H e O).

Planejamento: podemos usar a Equação 3.10, contando com uma tabela periódica para obter as massas atômicas de cada elemento constituinte. As massas atômicas são usadas inicialmente para calcular a massa molecular do composto. (A massa molecular do $C_{12}H_{22}O_{11}$, 342,0 *u*, foi calculada em "Como fazer 3.5".) Então temos de fazer três cálculos, um para cada elemento.

Resolução: usando a Equação 3.10, temos

$$\%C = \frac{(12)(12{,}0\ u)}{342{,}0\ u} \times 100\% = 42{,}1\%$$

$$\%H = \frac{(22)(1{,}0\ u)}{342{,}0\ u} \times 100\% = 6{,}4\%$$

$$\%O = \frac{(11)(16{,}0\ u)}{342{,}0\ u} \times 100\% = 51{,}5\%$$

Conferência: a soma das porcentagens dos elementos individuais deve ser igual a 100%, o que é verdade nesse caso. Poderíamos usar mais algarismos significativos para nossas massas atômicas, resultando em mais algarismos significativos para a composição percentual, mas aderimos à diretriz sugerida para arredondar as massas atômicas para uma casa após a vírgula.

PRATIQUE

Calcule a porcentagem de nitrogênio, em massa, em $Ca(NO_3)_2$.

Resposta: 17,1%.

Estratégias na química Solução de problemas

A chave do sucesso na solução de problemas é a prática. À medida que você pratica, é possível melhorar suas habilidades seguindo esses passos:

Passo 1: Analise o problema. Leia o problema cuidadosamente para uma boa compreensão. O que ele diz? Desenhe uma figura ou um diagrama que o ajude a visualizá-lo. Anote os dados que são fornecidos. Identifique, também, a grandeza que você precisa obter (a incógnita) e a anote.

Passo 2: Desenvolva um plano para solucionar o problema. Considere os possíveis caminhos entre a informação dada e a incógnita. Que princípios ou equações podem relacionar os dados fornecidos à incógnita? Lembre-se de que alguns dados podem não ser fornecidos explicitamente no problema; você pode ter de conhecer certas grandezas (como o número de Avogadro, o qual veremos em breve) ou procurá-las em tabelas (como as massas atômicas). Lembre-se, também, de que seu plano pode envolver um único passo ou uma série deles com respostas intermediárias.

Passo 3: Solucione o problema. Utilize a informação dada e as equações apropriadas ou relações para ajudar a encontrar a incógnita. Análise dimensional (Seção 1.6) é uma ferramenta útil para a solução de grande número de problemas. Preste atenção aos algarismos significativos, sinais e unidades.

Passo 4: Verifique a solução. Leia o problema novamente para certificar-se de que todas as soluções pedidas foram encontradas. Sua resposta faz sentido? Isto é, a resposta está extremamente longa ou reduzida, ou está em um limite razoável? Finalmente, as unidades e os algarismos significativos estão corretos?

3.4 O mol

Mesmo as menores amostras com que trabalhamos no laboratório contêm enormes números de átomos, íons ou moléculas. Por exemplo, uma colher de chá de água (aproximadamente 5 mL) contém 2×10^{23} moléculas de água, um número tão grande que praticamente dificulta a compreensão. Por isso, os químicos inventaram uma unidade de contagem especial para descrever números grandes de átomos e moléculas.

No dia-a-dia usamos unidades de contagem como dúzia (12 objetos) e grosa (144 objetos) para lidar com quantidades modestamente grandes. Em química a unidade para lidar com o número de átomos, íons ou moléculas em uma amostra de tamanho normal é o **mol.**[2] Um mol é a quantidade de matéria que contém tantos objetos (átomos, moléculas ou o que considerarmos) quantos números de átomos em exatamente 12 g de ^{12}C isotopicamente puro. A partir de experimentos, os cientistas determinaram que esse número é $6{,}0221421 \times 10^{23}$ e o chamaram de **número de Avogadro**, em homenagem ao cientista italiano Amedeo Avogadro (1776–1856). Para muitos propósitos usaremos $6{,}02 \times 10^{23}$ ou $6{,}022 \times 10^{23}$ para o número de Avogadro no decorrer deste livro.

Um mol de átomos, um mol de moléculas ou um mol de qualquer coisa contém o número de Avogadro desses objetos:

$$1 \text{ mol de átomos de } ^{12}C = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{12}C$$

$$1 \text{ mol de moléculas de } H_2O = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } H_2O$$

$$1 \text{ mol de íons } NO_3^- = 6{,}02 \times 10^{23} \text{ íons de } NO_3^-$$

O número de Avogadro é tão grande que se torna difícil concebê-lo. Espalhar $6{,}02 \times 10^{23}$ de bolas de gude por toda a superfície da Terra produziria uma camada aproximadamente igual a 5 km de espessura. Se o número de Avogadro de moedas norte-americanas de um centavo fosse colocado lado a lado em uma linha reta, circularia a Terra 300 trilhões (6×10^{14}) de vezes.

COMO FAZER 3.7

Sem usar uma calculadora, coloque as seguintes amostras em ordem crescente de números de átomos de carbono: 12 g ^{12}C, 1 mol de C_2H_2, 9×10^{23} moléculas de CO_2.

Solução

Análise: foram dadas as quantidades de diferentes substâncias expressas em gramas, mols e número de moléculas. Pede-se que essas amostras sejam colocadas em ordem crescente de números de átomos de C.

Planejamento: para determinar o número de átomos de C em cada amostra, devemos converter g de ^{12}C, mols de C_2H_2 e moléculas de CO_2 para números de átomos de C, usando a definição de um mol e o número de Avogadro.

Resolução: um mol é definido como a quantidade de matéria que contém tantos objetos quantos números de átomos em exatamente 12 g de ^{12}C. Assim, 12 g de ^{12}C contêm 1 mol de átomos de C (isto é, $6{,}02 \times 10^{23}$ átomos de C). Em 1 mol de C_2H_2 existem $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de C_2H_2. Como existem dois átomos de C em cada molécula de C_2H_2, ela contém 12×10^{23} átomos de C. Uma vez que cada molécula de CO_2 contém um átomo de C, a amostra de CO_2 contém 9×10^{23} átomos de C. A ordem é 12 g de ^{12}C (6×10^{23} átomos de C) < 9×10^{23} moléculas de CO_2 (9×10^{23} átomos de C) < 1 mol de C_2H_2 (12×10^{23} átomos de C).

PRATIQUE

Sem usar a calculadora, coloque as seguintes amostras em ordem crescente de número de átomos de O: 1 mol de H_2O, 1 mol de CO_2, 3×10^{23} moléculas de O_3.

Resposta: 1 mol de H_2O < 3×10^{23} moléculas de O_3 < 1 mol de CO_2.

---

2 O termo *mol* vem da palavra latina *moles*, significa 'uma massa'. O termo *molécula* é a forma diminutiva dessa palavra e significa 'uma pequena massa'.

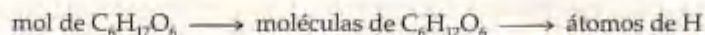
COMO FAZER 3.8

Calcule o número de átomos de H em 0,350 mol de $C_6H_{12}O_6$.

Solução

Análise: foram dadas tanto a quantidade da substância (0,350 mol) quanto sua fórmula química ($C_6H_{12}O_6$). A incógnita é o número de átomos de H nessa amostra.

Planejamento: o número de Avogadro fornece o fator de conversão entre a quantidade de matéria ou número de mols de $C_6H_{12}O_6$ e o número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$. Sabendo-se o número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$, é possível usar a fórmula química, que nos diz que cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ contém 12 átomos de H. Portanto, convertemos mols de $C_6H_{12}O_6$ em moléculas de $C_6H_{12}O_6$ para determinarmos o número de átomos de H a partir do número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$:

$$\text{mol de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{moléculas de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{átomos de H}$$

Resolução:

$$\text{átomos de H} = (0{,}350 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{6{,}02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{12 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula}}\right)$$

$$= 2{,}53 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

Conferência: o valor dessa resposta é razoável; é um número aproximadamente tão grande quanto o de Avogadro. Podemos, ainda, fazer os seguintes cálculos por aproximação: multiplicando $0{,}35 \times 6 \times 10^{23}$ resulta aproximadamente $2{,}4 \times 10^{23}$ moléculas. Multiplicando esse resultado por 12, temos $24 \times 10^{23} = 2{,}4 \times 10^{24}$ átomos de H, o que estaria de acordo com os cálculos mais detalhados feitos anteriormente. Tendo sido requisitado o número de átomos de H, a unidade da resposta está correta. Os dados fornecidos têm três algarismos significativos, de forma que nossa resposta também os tem.

PRATIQUE

Quantos átomos de oxigênio existem em: **(a)** 0,25 mol de $Ca(NO_3)_2$ e **(b)** 1,50 mol de carbonato de sódio?

Respostas: **(a)** $9{,}0 \times 10^{23}$; **(b)** $2{,}71 \times 10^{24}$.

Massa molar

Uma dúzia é o mesmo número (12) se temos uma dúzia de ovos ou uma dúzia de elefantes. É óbvio que uma dúzia de ovos não tem a mesma massa que uma dúzia de elefantes. Da mesma forma, um mol é sempre o *mesmo número* ($6{,}02 \times 10^{23}$), mas um mol de diferentes substâncias terá *diferentes massas*. Compare, por exemplo, 1 mol de ^{12}C e 1 mol de ^{24}Mg. Um único átomo de ^{12}C tem massa de 12 *u*, enquanto um único átomo de ^{24}Mg tem massa duas vezes maior, 24 *u* (para dois algarismos significativos). Como um mol apresenta sempre o mesmo número de partículas, um mol de ^{24}Mg deve ter uma massa duas vezes maior que um mol de ^{12}C. Já que um mol de ^{12}C pesa 12 g (pela definição), um mol de ^{24}Mg deve pesar 24 g. Portanto, a massa de um único átomo de um elemento (em *u*) é numericamente igual à massa (em gramas) de 1 mol daquele elemento. Essa declaração é verdadeira independentemente do elemento:

1 átomo de ^{12}C tem massa de 12 $u \Rightarrow$ 1 mol de ^{12}C tem massa de 12 g

1 átomo de Cl tem massa de 35,5 $u \Rightarrow$ 1 mol de Cl tem massa de 35,5 g

1 átomo de Au tem massa de 197 $u \Rightarrow$ 1 mol de Au tem massa de 197 g

Observe que quando tratamos com um isótopo em particular de um elemento, usamos a massa daquele isótopo; caso contrário, usamos a massa atômica (a massa atômica média) do elemento.

Para outros tipos de substâncias, existe a mesma relação numérica entre a massa molecular (em *u*) e a massa (em gramas) de 1 mol de substância:

1 molécula de H_2O tem massa de 18,0 $u \Rightarrow$ 1 mol de H_2O tem massa de 18,0 g

1 íon NO_3^- tem massa de 62,0 $u \Rightarrow$ 1 mol de NO_3^- tem massa de 62,0 g

1 unidade de NaCl tem massa de 58,5 $u \Rightarrow$ 1 mol de NaCl tem massa de 58,5 g

A Figura 3.8 ilustra a relação entre a massa de uma única molécula de H_2O e a de um mol de H_2O.

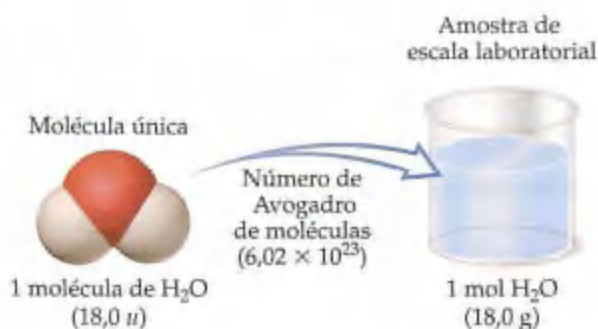



Figura 3.8 Relação entre uma única molécula e sua massa e um mol e sua massa, utilizando H_2O como exemplo.

A massa em gramas de 1 mol de certa substância (isto é, a massa em gramas por mol) é chamada de **massa molar**. *A massa molar (em g/mol) de uma substância é sempre numericamente igual a sua massa molecular (em u).* O NaCl, por exemplo, tem massa molar de 58,5 g/mol. Mais exemplos de relações molares são mostrados na Tabela 3.2. A Figura 3.9 apresenta quantidades de 1 mol de várias substâncias.

Os registros na Tabela 3.2 para N e N_2 apontam para a importância de se dizer a forma química de uma substância de maneira clara quando usamos o conceito de mol. Suponha que você leia que 1 mol de nitrogênio é produzido em uma reação em particular. Você pode interpretar essa frase como 1 mol de átomos de nitrogênio (14,0 g). Entretanto, a menos que se diga o contrário, provavelmente o que se quer falar é de 1 mol de moléculas de nitrogênio, N_2 (28,0 g), porque N_2 é forma química normal do elemento. Para evitar ambigüidades, é importante dizer explicitamente a forma química que está sendo discutida. Usar a fórmula química N_2 evita esses problemas.

Figura 3.9 Um mol de um sólido, um mol de um líquido, um mol de um gás. Um mol de NaCl, o sólido, tem massa de 58,45 g. Um mol de H_2O, o líquido, tem massa de 18,0 g e ocupa um volume de 18,0 mL. Um mol de O_2, o gás, tem massa de 32,0 g e ocupa um balão de diâmetro igual a 35 cm.

TABELA 3.2 Relações molares

Nome	Fórmula	Massa molecular (u)	Massa molar (g/mol)	Número e tipo de partículas em um mol
Nitrogênio atômico	N	14,0	14,0	$6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de N
Nitrogênio molecular	N_2	28,0	28,0	$6{,}022 \times 10^{23}$ moléculas de N_2; $2(6{,}022 \times 10^{23})$ átomos de N
Prata	Ag	107,9	107,9	$6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de Ag
Íons prata	Ag^+	107,9[a]	107,9	$6{,}022 \times 10^{23}$ íons Ag^+
Cloreto de bário	$BaCl_2$	208,2	208,2	$6{,}022 \times 10^{23}$ unidades de $BaCl_2$; $6{,}022 \times 10^{23}$ íons Ba^{2+}; $2(6{,}022 \times 10^{23})$ íons Cl^-

[a] Elétron tem massa insignificante; íons e átomos têm essencialmente a mesma massa.

COMO FAZER 3.9

Qual é a massa em gramas de 1,000 mol de glicose, $C_6H_{12}O_6$?

Solução

Análise: foi dada a fórmula química da glicose e pede-se calcular sua massa molar.

Planejamento: encontra-se a massa molar de uma substância somando-se as massas atômicas de seus átomos constituintes.

Resolução:

$$\begin{aligned} 6 \text{ átomos de C} = 6(12{,}0) &= 72{,}0\ u \\ 12 \text{ átomos de H} = 12(1{,}0) &= 12{,}0\ u \\ 6 \text{ átomos de O} = 6(16{,}0) &= \underline{96{,}0\ u} \\ &\ 180{,}0\ u \end{aligned}$$

Uma vez que a glicose tem uma massa molecular de 180,0 *u*, 1 mol dessa substância tem massa de 180,0 g. Em outras palavras, $C_6H_{12}O_6$ tem massa molar de 180,0 g/mol.

Conferência: o valor dessa resposta parece razoável, e g/mol é a unidade apropriada para a massa molar.

Comentário: a glicose é algumas vezes chamada de dextrose. Também conhecida como o açúcar do sangue, ela é encontrada em grande abundância na natureza, como, por exemplo, no mel e nas frutas. Outros tipos de açúcares usados como alimentos devem ser convertidos em glicose no estômago ou fígado antes que possam ser utilizados como fontes de energia. Como a glicose não necessita ser convertida, ela é geralmente administrada de maneira intravenosa em pacientes que precisam de nutrição imediata.

PRATIQUE

Calcule a massa molar de $Ca(NO_3)_2$.

Resposta: 164,1 g/mol

Conversões entre massas, mols e número de partículas

Conversões de massa para mols e vice-versa são comumente encontradas nos cálculos usando o conceito de mol. Esses cálculos são facilmente realizados pela análise dimensional, como mostrado no Como fazer 3.10 e 3.11".

O conceito de mol fornece a ponte entre massa e número de partículas. Para ilustrar como podemos converter massas e números de partículas, vamos calcular o número de átomos de cobre em uma moeda de cobre de um centavo norte-americano. Essa moeda pesa aproximadamente 3 g e consideremos que ela seja 100% de cobre:

$$\text{Átomos de Cu} = (3 \text{ g de Cu})\left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63{,}5 \text{ g de Cu}}\right)\left(\frac{6{,}02\times10^{23} \text{ átomos de Cu}}{1 \text{ mol de Cu}}\right) = 3\times10^{22} \text{ átomos de Cu}$$

COMO FAZER 3.10

Calcule a quantidade de matéria de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 5,380 g de $C_6H_{12}O_6$.

Solução

Análise: foi dado o número de gramas de $C_6H_{12}O_6$ e pede-se calcular a quantidade de matéria.

Planejamento: a massa molar de uma substância fornece o fator de conversão entre gramas e mols. A massa molar de $C_6H_{12}O_6$ é 180,0 g/mol ("Como fazer 3.9").

Resolução: usando 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ = 180,0 g de $C_6H_{12}O_6$ para escrever o fator de conversão apropriado, temos

$$\text{Mols de } C_6H_{12}O_6 = (5{,}380 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right) = 0{,}02989 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6$$

Conferência: como 5,380 g é menor que a massa molar, é razoável que nossa resposta seja menor que 1 mol. A unidade de nossa resposta (mol) está apropriada. Os dados originais tinham quatro algarismos significativos, portanto nossa resposta também os tem.

PRATIQUE

Qual a quantidade de matéria de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) existente em 508 g de $NaHCO_3$?

Resposta: 6,05 mol de $NaHCO_3$.

COMO FAZER 3.11

Calcule a massa, em gramas, de 0,433 mol de nitrato de cálcio.

Solução

Análise: foi dada a quantidade de matéria de nitrato de cálcio e pede-se calcular a massa da amostra em gramas.

Planejamento: para se converter mols em gramas, precisamos da massa molar, que pode ser calculada usando a fórmula química e as massas atômicas.

Resolução: uma vez que o íon cálcio é Ca^{2+} e o íon nitrato é NO_3^-, o nitrato de cálcio é $Ca(NO_3)_2$. Somando as massas atômicas dos elementos no composto do resultado é uma massa molecular de 164,1 *u*. Usando 1 mol de $Ca(NO_3)_2$ = 164,1 g de $Ca(NO_3)_2$ para escrever o fator de conversão apropriado, temos:

$$\text{Gramas de } Ca(NO_3)_2 = (0{,}433 \text{ mol de } Ca(NO_3)_2)\left(\frac{164{,}1 \text{ g de } Ca(NO_3)_2}{1 \text{ mol de } Ca(NO_3)_2}\right) = 71{,}1 \text{ g de } Ca(NO_3)_2$$

Conferência: a quantidade de matéria é menor que 1; logo, o número de gramas deve ser meno que a massa molar, 164,1 g. Usando os números arredondados para estimativa, temos que $0{,}5 \times 150 = 75$ g. Portanto, o valor de nossa resposta é razoável. Tanto a unidade (*g*) quanto o número de algarismos significativos (3) estão corretos.

PRATIQUE

Qual é a massa, em gramas, de **(a)** 6,33 mol de $NaHCO_3$ e **(b)** $3{,}0 \times 10^{-5}$ mol de ácido sulfúrico?

Respostas: **(a)** 532 g; **(b)** $2{,}9 \times 10^{-3}$ g.

Observe como a análise dimensional (Seção 1.6) fornece uma rota direta de gramas para número de átomos. A massa molar e o número de Avogadro são usados como fatores de conversão de gramas ⟶ mols ⟶ átomos. Note também que nossa resposta é um número muito grande. Sempre que você calcular o número de átomos, moléculas ou íons em uma amostra normal de matéria, você pode esperar que a resposta seja muito grande. Contrariamente, a quantidade de matéria em uma amostra normalmente será muito menor, muitas vezes menor que 1. O procedimento geral para converter massa e número de unidades da fórmula (átomos, moléculas, íons ou o que quer que esteja representado na fórmula química) de uma substância está resumido na Figura 3.10.

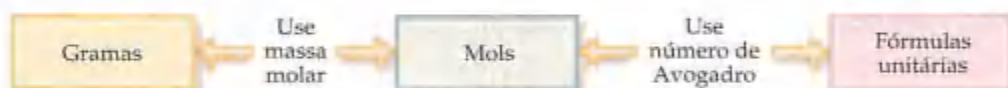



Figura 3.10 Esboço do procedimento usado para converter a massa de uma substância em gramas e o número de fórmulas unitárias da substância. A quantidade de matéria da substância é central para o cálculo; assim, o conceito de mol pode ser tido como uma ponte entre a massa de uma substância e o número de fórmulas unitárias.

COMO FAZER 3.12

Quantas moléculas de glicose existem em 5,23 g de $C_6H_{12}O_6$?

Solução

Análise: foram dados o número de gramas de glicose e sua fórmula química e pede-se calcular o número de moléculas de glicose.

Planejamento: a estratégia para determinar o número de moléculas em certa quantidade de uma substância está resumida na Figura 3.10. Devemos converter 5,23 g de $C_6H_{12}O_6$ para mols de $C_6H_{12}O_6$, que então pode ser convertido para moléculas de $C_6H_{12}O_6$. A primeira conversão usa a massa molar de $C_6H_{12}O_6$: 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ = 180,0 g de $C_6H_{12}O_6$. A segunda conversão usa o número de Avogadro.

Resolução:

Moléculas de $C_6H_{12}O_6$

$$= (5{,}23 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6{,}023 \times 10^{23} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}\right)$$

$$= 1{,}75 \times 10^{22} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6$$

Conferência: o valor da resposta é razoável. Como a massa com que começamos é menor que um mol, deve haver menos de $6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas. Podemos fazer uma estimativa aproximada da resposta: $5/200 = 2{,}5 \times 10^{-2}$ mol; $2{,}5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{23} = 15 \times 10^{21} = 1{,}5 \times 10^{22}$ moléculas. A unidade (molécula) e os algarismos significativos (3) estão apropriados.

Comentário: se fosse pedido também o número de átomos de um elemento em particular, seria necessário um fator adicional para converter o número de moléculas em número de átomos. Por exemplo, existem seis átomos de O em uma molécula de $C_6H_{12}O_6$. Assim, o número de átomos de O na amostra é

$$\text{Átomos de O} = (1{,}75 \times 10^{22} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{6 \text{ átomos de O}}{1 \text{ molécula de } C_6H_{12}O_6}\right)$$

$$= 1{,}05 \times 10^{23} \text{ átomos de O}$$

PRATIQUE

(a) Quantas moléculas de ácido nítrico existem em 4,20 g de HNO_3? **(b)** Quantos átomos de O existem nessa amostra?

Respostas: **(a)** $4{,}01 \times 10^{22}$ moléculas; **(b)** $1{,}20 \times 10^{23}$ átomos de O.

3.5 Fórmulas mínimas a partir de análises

A fórmula mínima de uma substância diz o número relativo de átomos de cada elemento que ela contém. Assim, a fórmula H_2O indica que a água contém dois átomos de H para cada átomo de O. Essa razão também se aplica em nível molar; logo, 1 mol de H_2O contém 2 mols de átomos de H e 1 mol de átomos de O. Reciprocamente, a razão da quantidade de matéria de cada elemento em um composto dá os índices inferiores da fórmula mínima do composto. Portanto, o conceito de mol fornece uma maneira de calcular as fórmulas mínimas de substâncias químicas, como mostrado nos exemplos a seguir.

O mercúrio forma um composto com cloro que tem 73,9% de mercúrio e 26,1% de cloro em massa. Isso significa que se tivermos uma amostra com 100 g de sólido, ela conteria 73,9 g de mercúrio (Hg) e 26,1 g de cloro (Cl). (Quaisquer quantidades de amostras podem ser usadas nesse tipo de problema, mas geralmente usaremos 100,0 g para simplificar os cálculos de massa a partir da porcentagem.) O uso das massas atômicas dos elementos dá a massa molar; calculamos a quantidade de matéria de cada elemento na amostra:

$$(73{,}9 \text{ g de Hg})\left(\frac{1 \text{ mol de Hg}}{200{,}6 \text{ g de Hg}}\right) = 0{,}368 \text{ mol de Hg}$$

$$(26{,}1 \text{ g de Cl})\left(\frac{1 \text{ mol de Cl}}{35{,}5 \text{ g de Cl}}\right) = 0{,}735 \text{ mol de Cl}$$

Divide-se, assim, a maior quantidade de matéria (0,735 mol) pela menor (0,368 mol) para obter-se uma razão molar de 1,99 : 1:

$$\frac{\text{mols de Cl}}{\text{mols de Hg}} = \frac{0{,}735 \text{ mol de Cl}}{0{,}368 \text{ mol de Hg}} = \frac{1{,}99 \text{ mol de Cl}}{1 \text{ mol de Hg}}$$

Devido a erros experimentais, os resultados podem não levar a números inteiros exatos para a razão de mols. O número 1,99 é muito próximo de 2; podemos, então, concluir com segurança que a fórmula mínima para o composto é $HgCl_2$. Essa é a fórmula mais simples, ou mínima porque seus índices inferiores são os menores números inteiros que representam a *razão* dos átomos presentes no composto. (Seção 2.6) O procedimento geral para determinar fórmulas mínimas é ressaltado na Figura 3.11.

Figura 3.11 Esboço do procedimento utilizado para se calcular a fórmula mínima de uma substância a partir de sua composição percentual. O procedimento é também resumido como "porcentagem para massa, massa para mol, dividir pelo menor, multiplicar até obter um número inteiro".

ATIVIDADE
Determinação de fórmula molecular: C_xH_yO

COMO FAZER 3.13

O ácido ascórbico (vitamina C) contém 40,92% de C, 4,58% de H e 54,50% de O em massa. Qual é a fórmula mínima do ácido ascórbico?

Solução

Análise: foram dadas as massas percentuais dos elementos no ácido ascórbico e pede-se sua fórmula mínima.

Planejamento: a estratégia para determinar a fórmula mínima de uma substância a partir de sua composição elementar envolve as quatro etapas dadas na Figura 3.11.

Resolução: em primeiro lugar, vamos assumir, para simplificar, que temos exatamente 100 g de material (apesar de qualquer número poder ser usado). Em 100 g de ácido ascórbico, teremos

40,92 g de C, 4,58 g de H e 54,50 g de O.

Em segundo lugar, calculamos a quantidade de matéria de cada elemento na amostra:

$$\text{Mols de C} = (40{,}92 \text{ g de C})\left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12{,}01 \text{ g de C}}\right) = 3{,}407 \text{ mol de C}$$

$$\text{Mols de H} = (4{,}58 \text{ g de H})\left(\frac{1 \text{ mol de H}}{1{,}008 \text{ g de H}}\right) = 4{,}54 \text{ mol de H}$$

$$\text{Mols de O} = (54{,}50 \text{ g de O})\left(\frac{1 \text{ mol de O}}{16{,}00 \text{ g de O}}\right) = 3{,}406 \text{ mol de O}$$

Em terceiro lugar, determinamos a relação mais simples de números para as quantidades de matéria dividindo-se cada uma delas pelo menor número, 3,406:

$$\text{C}: \frac{3{,}407}{3{,}406} = 1{,}000 \qquad \text{H}: \frac{4{,}54}{3{,}406} = 1{,}33 \qquad \text{C}: \frac{3{,}406}{3{,}406} = 1{,}000$$

A razão para H está muito menor que 1 para atribuir a diferença ao erro experimental; na realidade, é muito próxima de $1\frac{1}{3}$, sugerindo que, se multiplicarmos a relação por 3, poderemos obter números inteiros:

$$\text{C : H : O} = 3(1 : 1{,}33 : 1) = 3 : 4 : 3$$

A relação molar nos dá os índices inferiores para a fórmula mínima. Assim, a fórmula mínima é

$$C_3H_4O_3$$

Conferência: é tranqüilizador o fato de que os índices inferiores são números inteiros relativamente pequenos. Caso contrário, temos pouco para julgar se essa resposta é razoável.

PRATIQUE

Em uma amostra de 5,325 g de benzoato de metila, um composto utilizado na fabricação de perfumes, encontraram-se 3,758 g de carbono, 0,316 g de hidrogênio e 1,251 g de oxigênio. Qual é a fórmula mínima dessa substância?

Resposta: C_4H_4O

Fórmula molecular a partir de fórmula mínima

A fórmula obtida a partir das composições percentuais é sempre a fórmula mínima. Podemos obter a fórmula molecular a partir da fórmula mínima se conhecermos a massa molecular do composto. *Os índices inferiores da fórmula molecular de uma substância são sempre números múltiplos inteiros dos índices inferiores da sua fórmula mínima.* (Seção 2.6) O múltiplo é encontrado comparando o peso da fórmula mínima com a massa molecular. Em "Como fazer 3.13", por exemplo, a fórmula mínima encontrada para o ácido ascórbico é $C_3H_4O_3$, resultando em uma massa molecular de $3(12{,}0\ u) + 4(1{,}0\ u) + 3(16{,}0\ u) = 88{,}0\ u$. A massa molecular determinada experimentalmente é 176 *u*. Assim, a molécula tem uma massa duas vezes maior (176/88,0 = 2,00) e deve, portanto, apresentar duas vezes mais átomos de cada tipo do que são dados em sua fórmula mínima. Conseqüentemente, os índices inferiores na fórmula mínima devem ser multiplicados por 2 para se obter a fórmula molecular: $C_6H_8O_6$.

COMO FAZER 3.14

O mesitileno, hidrocarboneto encontrado em pequenas quantidades no petróleo, tem uma fórmula mínima C_3H_4. A massa molecular, determinada experimentalmente, para essa substância é 121 *u*. Qual é a fórmula molecular do mesitileno?

Solução

Análise: foram dadas a fórmula mínima e a massa molecular do mesitileno, e pede-se determinar sua fórmula molecular.

Planejamento: os índices inferiores em uma fórmula molecular são números múltiplos inteiros dos índices inferiores em sua fórmula mínima. Para encontrar o múltiplo apropriado, devemos comparar a massa molecular com a massa molecular da fórmula mínima.

Resolução: primeiro calculamos a massa molecular da fórmula mínima, C_3H_4:

$$3(12{,}0\ u) + 4(1{,}0\ u) = 40{,}0\ u$$

Em seguida, dividimos a massa molecular pelo peso da fórmula mínima para obter o fator usado para multiplicar os índices inferiores em C_3H_4:

$$\frac{\text{massa molecular}}{\text{massa molecular máxima}} = \frac{121}{40{,}0} = 3{,}02$$

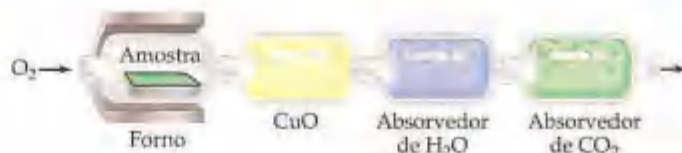
Apenas números inteiros têm sentido físico, porque temos de lidar com átomos inteiros. O número 3,02 nesse caso resulta de um pequeno erro experimental na massa molecular. Portanto, multiplicamos cada índice inferior na fórmula mínima por 3 para dar a fórmula molecular: C_9H_{12}.

Conferência: podemos ter confiança no resultado porque dividindo a massa molecular pelo peso da fórmula mínima tem-se quase um número inteiro.

PRATIQUE

O etilenoglicol, substância usada em anticongelantes automotivos, é composto de 38,7% de C, 9,7% de H e 51,6% de O em massa. Sua massa molar é 62,1 g/mol. **(a)** Qual é a fórmula mínima do etilenoglicol? **(b)** Qual é sua fórmula molecular?

Respostas: **(a)** CH_3O; **(b)** $C_2H_6O_2$.

Figura 3.12 Instrumento para determinar porcentagens de carbono e hidrogênio em um composto. O óxido de cobre ajuda a oxidar traços de carbono e monóxido de carbono a dióxido de carbono e oxidar hidrogênio a água.

Análise por combustão

A fórmula mínima de um composto é baseada em experimentos que fornecem a quantidade de matéria de cada elemento na amostra do composto. É por isso que alguns autores usam fórmula 'empírica', que significa fórmula 'baseada na observação ou experimento'. Os químicos têm desenvolvido um número de diferentes técnicas experimentais para determinar as fórmulas mínimas dos compostos. Uma dessas técnicas é a análise por combustão, a mais utilizada para compostos contendo principalmente carbono e hidrogênio como seus elementos constituintes.

FILME
Redução de CuO

Quando um composto contendo carbono e hidrogênio sofre combustão completa em um aparelho como o mostrado na Figura 3.12, todo o carbono no composto é convertido em CO_2 e todo o hidrogênio, em H_2O. (Seção 3.2) As quantidades de CO_2 e H_2O produzidas são determinadas pela medida do aumento na massa de CO_2 e H_2O absorvidos. A partir das massas de CO_2 e H_2O, podemos calcular a quantidade de matéria de C e H no composto original e, a seguir, a fórmula mínima. Se um terceiro elemento está presente no composto, sua massa pode ser determinada subtraindo-se as massas de C e H da massa original do composto. Em "Como fazer 3.15", mostra-se como determinar a fórmula mínima de um composto contendo C, H e O.

COMO FAZER 3.15

Álcool isopropílico, uma substância vendida como álcool de massagem, é composto de C, H e O. A combustão de 0,255 g de álcool isopropílico produz 0,561 g de CO_2 e 0,306 g de H_2O. Determine a fórmula mínima do álcool isopropílico.

Solução

Análise: foram dadas as quantidades de CO_2 e H_2O produzidas quando certa quantidade de álcool isopropílico sofre combustão. Devemos usar essa informação para determinar a fórmula mínima para o álcool isopropílico, uma tarefa que nos exige calcular a quantidade de matéria de C, H e O na amostra.

Planejamento: podemos usar o conceito de mol para calcular o número de gramas de C presentes no CO_2 e o número de gramas de H presentes na H_2O. Essas são as quantidades de C e H presentes no álcool isopropílico antes da combustão. O número de gramas de O presentes no composto é igual à massa de álcool isopropílico menos a soma das massas de C e H. Uma vez que temos o número de gramas de C, H e O na amostra, podemos prosseguir como no "Como fazer 3.13": calcular a quantidade de matéria de cada elemento e determinar a razão molar, que fornece o índice inferior na fórmula mínima.

Resolução: para calcular o número de gramas de C, primeiro usamos a massa molar de CO_2, 1 mol de CO_2 = 44,0 g de CO_2, para converter gramas de CO_2 para mols de CO_2. Uma vez que existe apenas um átomo de C em cada molécula de CO_2, existe apenas 1 mol de átomos de C por mol de moléculas de CO_2. Essa observação nos permite converter mols de CO_2 em mols de C. Finalmente, usamos a massa molar de C, 1 mol de C = 12,0 g de C, para converter mols de C para gramas de C. Combinando-se os três fatores de conversão, temos:

$$\text{Gramas de C} = (0{,}561\text{ g de }CO_2)\left(\frac{1\text{ mol de }CO_2}{44{,}0\text{ g de }CO_2}\right)\left(\frac{1\text{ mol de C}}{1\text{ mol de }CO_2}\right)\left(\frac{12{,}0\text{ g de C}}{1\text{ mol de C}}\right) = 0{,}153\text{ g de C}$$

O cálculo do número de gramas de H a partir das gramas de H_2O é igual, apesar de que devemos nos lembrar da existência de 2 mols de átomos de H por 1 mol de moléculas de H_2O:

$$\text{Gramas de H} = (0{,}306\text{ g de }H_2O)\left(\frac{1\text{ mol de }H_2O}{18{,}0\text{ g de }H_2O}\right)\left(\frac{2\text{ mols de H}}{1\text{ mol de }H_2O}\right)\left(\frac{1{,}01\text{ g de H}}{1\text{ mol de H}}\right) = 0{,}0343\text{ g de H}$$

A massa total da amostra, 0,255 g, é a soma das massas de C, H e O. Logo, podemos calcular a massa de O como a seguir:

$$\text{Massa de O} = \text{massa da amostra} - (\text{massa de C} + \text{massa de H})$$
$$= 0{,}255\text{ g} - (0{,}153\text{ g} + 0{,}0343\text{ g}) = 0{,}068\text{ g de O}$$

Calculamos depois as quantidades de matéria de C, H e O na amostra:

$$\text{Mols de C} = (0{,}153\text{ g de C})\left(\frac{1\text{ mol de C}}{12{,}0\text{ g de C}}\right) = 0{,}0128\text{ mol de C}$$

$$\text{Mols de H} = (0{,}0343\text{ g de H})\left(\frac{1\text{ mol de H}}{1{,}01\text{ g de H}}\right) = 0{,}0340\text{ mol de H}$$

$$\text{Mols de O} = (0{,}068\text{ g de O})\left(\frac{1\text{ mol de O}}{16{,}0\text{ g de O}}\right) = 0{,}0043\text{ mol de O}$$

Para encontrar a fórmula mínima, devemos comparar a quantidade relativa de matéria de cada elemento na amostra. A quantidade relativa de matéria de cada elemento é encontrada dividindo-se cada número pelo menor dos números, 0,0043. A razão molar C : H : O obtida é 2,98: 7,91 : 1,00. Os dois primeiros números são muito próximos dos números inteiros 3 e 8, fornecendo uma fórmula mínima C_3H_8O.

PRATIQUE

(a) O ácido capróico, responsável pelo cheiro podre de meias sujas, é composto de átomos de C, H e O. A combustão de uma amostra de 0,225 g produz 0,512 g de CO_2 e 0,209 g de H_2O. Qual é a fórmula mínima do ácido capróico? **(b)** O ácido capróico tem uma massa molar de 116 g/mol. Qual sua fórmula molecular?

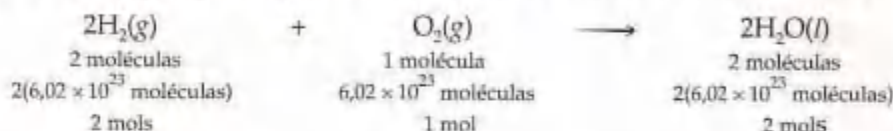
Resposta: **(a)** C_3H_6O; **(b)** $C_6H_{12}O_2$.

3.6 Informações quantitativas a partir de equações balanceadas

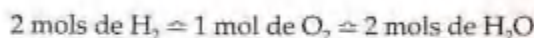
O conceito de mol permite-nos usar a informação quantitativa disponível em uma equação balanceada em nível macroscópico prático. Considere a seguinte equação balanceada:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad [3.11]$$

Os coeficientes nos dizem que duas moléculas de H_2 reagem com cada molécula de O_2 para formar duas moléculas de H_2O. Segue que as quantidades relativas de matéria são idênticas aos números relativos de moléculas:

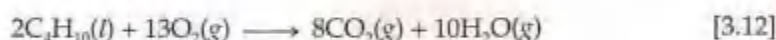
$2H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2H_2O(l)$
2 moléculas		1 molécula		2 moléculas
$2(6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas)		$6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas		$2(6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas)
2 mols		1 mol		2 mols

Os coeficientes em uma equação química balanceada podem ser interpretados tanto como o número relativo de moléculas (ou fórmula unitária) envolvidas em uma reação quanto como a quantidade relativa de matéria.

As quantidades 2 mols de H_2, 1 mol de O_2 e 2 mols de H_2O, dadas pelos coeficientes da Equação 3.11, são chamadas de *quantidades estequiometricamente equivalentes*. A relação entre essas quantidades pode ser representada como:

$$2 \text{ mols de } H_2 \simeq 1 \text{ mol de } O_2 \simeq 2 \text{ mols de } H_2O$$

onde o símbolo $\simeq$ significa 'estequiometricamente equivalente a'. Em outras palavras, a Equação 3.11 mostra 2 mols de H_2 e 1 mol de O_2 formando 2 mols de H_2O. Essas relações estequiométricas podem ser usadas para fazer a conversão entre quantidades de reagentes e produtos em uma reação química. Por exemplo, a quantidade de matéria de H_2O produzida a partir de 1,57 mol de O_2 pode ser calculada como a seguir:

$$\text{Mols de } H_2O = (1{,}57 \text{ mol de } O_2)\left(\frac{2 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de } O_2}\right) = 3{,}14 \text{ mol de } H_2O$$

Como um exemplo adicional, considere a combustão do butano, o combustível de isqueiros descartáveis:

$$2C_4H_{10}(l) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(g) \quad [3.12]$$

Vamos calcular a massa de CO_2 produzida quando 1,00 g de C_4H_{10} é queimado. Os coeficientes na Equação 3.12 nos dizem como a quantidade de C_4H_{10} consumida está relacionada com a quantidade de CO_2 produzida: 2 mol de $C_4H_{10} \simeq 8$ mol de CO_2. Entretanto, no intuito de usar essa relação devemos usar a massa molar de C_4H_{10} para converter gramas de C_4H_{10} para mols de C_4H_{10}. Uma vez que 1 mol de C_4H_{10} = 58,0 g de C_4H_{10}, temos:

$$\text{Mols de } C_4H_{10} = (1{,}00 \text{ g de } C_4H_{10})\left(\frac{1 \text{ mol de } C_4H_{10}}{58{,}0 \text{ g de } C_4H_{10}}\right) = 1{,}72 \times 10^{-2} \text{ mol de } C_4H_{10}$$

Podemos usar o fator estequiométrico a partir da equação balanceada, 2 mol de $C_4H_{10} \simeq 8$ mol de CO_2, para calcular mols de CO_2:

$$\text{Mols de } CO_2 = (1{,}72 \times 10^{-2} \text{ mol de } C_4H_{10})\left(\frac{8 \text{ mol de } CO_2}{2 \text{ mol de } C_4H_{10}}\right) = 6{,}88 \times 10^{-2} \text{ mol de } CO_2$$

Finalmente, podemos calcular a massa de CO_2, em gramas, usando a massa molar de CO_2 (1 mol de CO_2 = 44,0 g de CO_2):

$$\text{Gramas de } CO_2 = (6{,}88 \times 10^{-2} \text{ mol de } CO_2)\left(\frac{44{,}0 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2}\right) = 3{,}03 \text{ g de } CO_2$$

Assim, a seqüência de conversão é

Esses passos podem ser combinados em uma única seqüência de fatores:

$$\text{Gramas de } CO_2 = (1{,}00 \text{ g de } C_4H_{10})\left(\frac{1 \text{ mol de } C_4H_{10}}{58{,}0 \text{ g de } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{8 \text{ mol de } CO_2}{2 \text{ mol de } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{44{,}0 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2}\right) = 3{,}03 \text{ g } CO_2$$

Analogamente, podemos calcular a quantidade de O_2 consumida ou H_2O produzida nessa reação. Para calcular a quantidade de O_2 consumida, nos baseamos, outra vez, nos coeficientes da equação balanceada para nos dar o fator estequiométrico apropriado: 2 mol de $C_4H_{10} \simeq 13$ mol O_2:

$$\text{Gramas de } CO_2 = (1{,}00 \text{ g de } C_4H_{10})\left(\frac{1 \text{ mol de } C_4H_{10}}{58{,}0 \text{ g de } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{13 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ mol de } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{32{,}0 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2}\right) = 3{,}59 \text{ g de } O_2$$

A Figura 3.13 resume o procedimento geral usado para calcular as quantidades de substâncias consumidas ou produzidas em reações químicas. A reação química balanceada fornece as quantidades relativas de matéria dos reagentes e produtos envolvidos na reação.

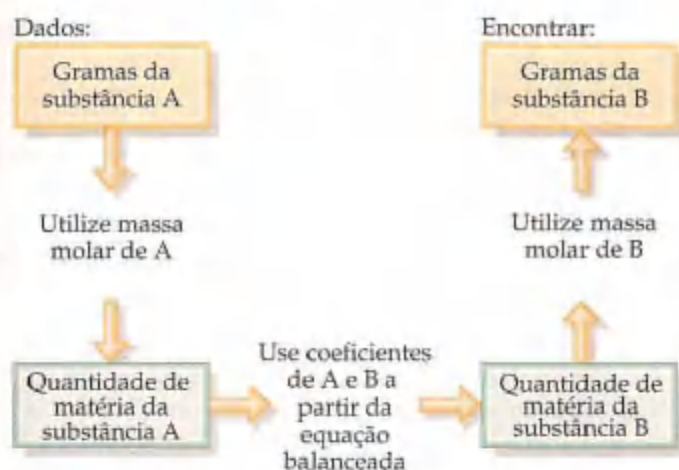



Figura 3.13 Esboço do procedimento utilizado para se calcular o número de gramas de um reagente consumido ou de um produto formado em uma reação, começando pelo número de gramas de um dos outros reagentes ou produtos.

COMO FAZER 3.16

Quantos gramas de água são produzidos na oxidação de 1,00 g de glicose, $C_6H_{12}O_6$?

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Solução

Análise: foram dados a massa de glicose e um reagente, e pede-se para determinar a massa de H_2O produzida em determinada equação.

Planejamento: a estratégia geral, como destacado na Figura 3.13, exige três etapas. Primeiro, a quantidade de $C_6H_{12}O_6$ deve ser convertida de gramas para mols. Podemos, então, usar a equação balanceada, que relaciona a quantidade de matéria de $C_6H_{12}O_6$ com a quantidade de matéria de H_2O: 1 mol de $C_6H_{12}O_6 \simeq 6$ mols de H_2O. Finalmente, a quantidade de matéria de H_2O deve se convertida em gramas.

Resolução: em primeiro lugar, usamos a massa molar de $C_6H_{12}O_6$ para converter gramas de $C_6H_{12}O_6$ em mols de $C_6H_{12}O_6$:

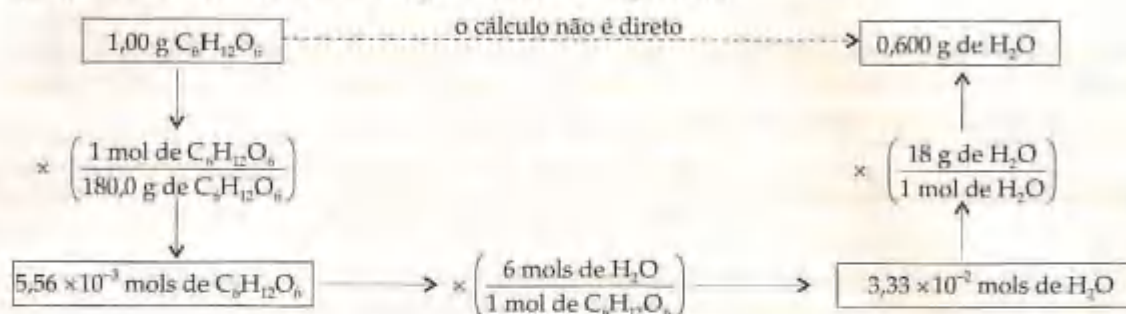
$$\text{Mols de } C_6H_{12}O_6 = (1{,}00 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right)$$

Em segundo lugar, usamos a equação balanceada para converter quantidade de matéria de $C_6H_{12}O_6$ em quantidade de matéria de H_2O:

$$\text{Mols de } H_2O = (1{,}00 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6 \text{ mols de } H_2O}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}\right)$$

Em terceiro lugar, usamos a massa molar de H_2O para converter quantidade de matéria de H_2O em gramas de H_2O:

$$\text{Gramas de } H_2O = (1{,}00 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6 \text{ mols de } H_2O}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{18{,}0 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ mol de } H_2O}\right) = 0{,}600 \text{ g de } H_2O$$

As etapas podem ser resumidas em um diagrama como o da Figura 3.13:

Conferência: uma estimativa do valor de nossa resposta: $18/180 = 0{,}1$ e $0{,}1 \times 6 = 0{,}6$ está de acordo com o cálculo exato. A unidade, gramas de H_2O, está correta. O dado inicial tem três algarismos significativos, logo está correto termos três algarismos significativos na nossa resposta.

Comentário: uma pessoa ingere em média 2 L de água diariamente e elimina 2,4 L. A diferença entre 2 L e 2,4 L é produzida no metabolismo, por frutas, como na oxidação da glicose. (*Metabolismo* é o termo geral usado para descrever todos os processos químicos de um ser vivo ou planta.) O rato do deserto (rato-canguru), por outro lado, aparentemente nunca bebe água. Esse animal sobrevive com a água metabólica.

PRATIQUE

A decomposição do $KClO_3$ geralmente é usada para produzir pequenas quantidades de O_2 no laboratório: $2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$. Quantos gramas de O_2 podem ser preparados a partir de 4,50 g de $KClO_3$?

Respostas: 1,77 g.

A química no trabalho — CO_2 e o efeito estufa

O carvão e o petróleo fornecem os combustíveis que utilizamos para gerar eletricidade e ativar nosso maquinário industrial. Esses combustíveis são constituídos principalmente de hidrocarbonetos e outras substâncias que contêm carbono. Como já vimos, a combustão de 1,00 g de C_4H_{10} produz 3,03 g de CO_2. Similarmente, um galão (3,78 L) de gasolina (densidade = 0,70 g/ mL e composição aproximada C_8H_{18}) produz cerca de 8 kg (18 lb) de CO_2. A queima desses combustíveis libera cerca de 20 bilhões de toneladas de CO_2 na atmosfera anualmente.

Parte do CO_2 é absorvido pelos oceanos ou utilizada por plantas na fotossíntese. Mas atualmente estamos produzindo CO_2 muito mais rapidamente do que ele tem sido absorvido. Químicos têm monitorado as concentrações de CO_2 atmosférico desde 1958. A análise do ar confinado no gelo da Antártica e Groenlândia possibilita determinar os níveis atmosféricos de CO_2 durante os últimos 160 mil anos. Essas medições revelam que o nível de CO_2 permaneceu razoavelmente constante desde o último Período Glacial, cerca de 10 mil anos atrás, até aproximadamente o início da Revolução Industrial, cerca de 300 anos atrás. Desde então, a concentração de CO_2 aumentou por volta de 25% (Figura 3.14).

Apesar de o CO_2 ser um componente secundário da atmosfera, ele tem um papel importante porque absorve calor radiante, agindo como o vidro de uma estufa. Por essa razão, comumente nos referimos ao CO_2 e a outros gases retentores de calor como gases estufa, e chamamos o calor causado por eles de *efeito estufa*. Alguns cientistas acreditam que o acúmulo de CO_2 e outros gases retentores de calor começou a alterar o clima de nosso planeta. Outros sugerem que os fatores que afetam o clima são complexos e não inteiramente compreendidos.

Examinaremos o efeito estufa mais atentamente no Capítulo 18.

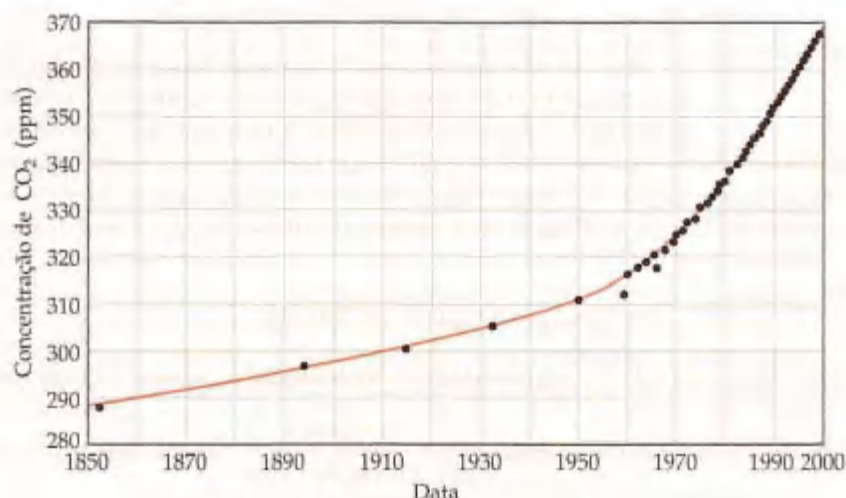



Figura 3.14 A concentração de CO_2 atmosférico aumentou nos últimos 140 anos. Dados anteriores a 1958 são oriundos de análises do ar confinado em bolhas de gelo glacial. A concentração em ppm (ordenada) é o número de moléculas de CO_2 por milhão (10^6) de moléculas de ar.

COMO FAZER 3.17

O hidróxido de lítio sólido é usado em veículos espaciais para remover o dióxido de carbono exalado. O hidróxido de lítio reage com o dióxido de carbono gasoso para formar carbonato de lítio sólido e água líquida. Quantos gramas de dióxido de carbono podem ser absorvidos por 1,00 g de hidróxido de lítio?

Solução

Análise: foi dada uma descrição textual da reação e pede-se para calcular o número de gramas de dióxido de carbono que reage com 1,00 g de hidróxido de lítio.

Planejamento: a descrição textual da reação pode ser usada para escrever a equação balanceada:

$$2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

Foram dados gramas de LiOH e pede-se para calcular gramas de CO_2. Essa tarefa pode ser realizada pelo seguinte conjunto de conversões: gramas de LiOH $\longrightarrow$ mols de LiOH $\longrightarrow$ mols de CO_2 $\longrightarrow$ gramas de CO_2. A conversão de grama de LiOH para mols de LiOH exige a massa molecular de LiOH (6,94 + 16,00 + 1,01 = 23,95). A conversão de mols de LiOH em mols de CO_2 é baseada na equação química balanceada: 2 mols de LiOH $\simeq$ 1 mol de CO_2. Para converter a quantidade de matéria de CO_2 em gramas, devemos usar a massa molecular do CO_2: 12,01 + 2(16,00) = 44,01.

Resolução:

$$(1{,}00 \text{ g de LiOH})\left(\frac{1 \text{ mol de LiOH}}{23{,}95 \text{ g de LiOH}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } CO_2}{2 \text{ mols de LiOH}}\right)\left(\frac{44{,}01 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2}\right) = 0{,}919 \text{ g de } CO_2$$

Conferência: observe que 23,95 ≈ 24; 24 × 2 = 48, e 44/48 é ligeiramente menor que 1. Logo, o valor de nossa resposta é razoável com base na quantidade de LiOH; o número de algarismos significativos e unidade estão também apropriados.

PRATIQUE

O propano, C_3H_8, é um combustível comum para fogão e aquecimento residencial. Qual a massa de O_2 consumida na combustão de 1,00 g de propano?

Resposta: 3,64 g.

3.7 Reagentes limitantes

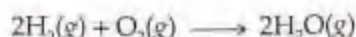
Suponha que você deseje fazer vários sanduíches usando uma fatia de queijo e duas fatias de pão para cada um deles. Usando Pa = pão e Qu = queijo, e Pa_2-Qu = sanduíche, a receita para fazer um sanduíche pode ser representada como uma equação química:

ANIMAÇÃO
Reagente limitante

$$2Pa + Qu \longrightarrow Pa_2Qu$$

Se você tem dez fatias de pão e sete fatias de queijo, apenas cinco sanduíches poderão ser feitos antes que o pão acabe. Restarão duas fatias de queijo. A quantidade de pão disponível limita o número de sanduíches.

Uma situação análoga ocorre em reações químicas quando um dos reagentes é usado completamente antes dos outros. A reação pára tão logo que algum dos reagentes é totalmente consumido, deixando o reagente em excesso como sobra. Suponha, por exemplo, que tenhamos uma mistura de 10 mol de H_2 e 7 mol de O_2 que reagem para formar água:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

Uma vez que 2 mols de $H_2 \simeq$ 1 mol de O_2, a quantidade de matéria de O_2 necessária para reagir com todo o H_2 é

$$\text{Mols de } O_2 = (10 \text{ mols de } H_2)\left(\frac{1 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ mols de } O_2}\right) = 5 \text{ mols de } O_2$$

Já que 7 mols de O_2 estão disponíveis no início da reação, 7 mols de O_2 − 5 mols de O_2 = 2 mols de O_2 estarão presentes quando todo o H_2 tiver sido consumido. O exemplo que acabamos de considerar está representado na Figura 3.15.

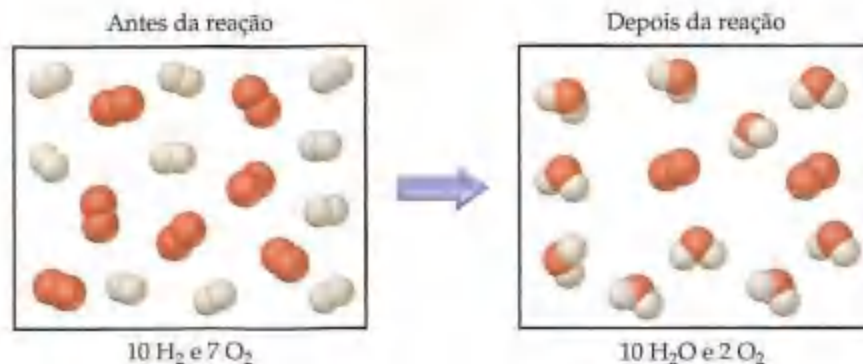
O reagente completamente consumido em uma reação é chamado **reagente limitante** ou **reagente limitador** porque ele determina, ou limita, a quantidade de produto formada. Os outros reagentes são algumas vezes chamados *reagentes em excesso*. Em nosso exemplo, H_2 é o reagente limitante, o que significa que, uma vez que todo o H_2 tiver sido consumido, a reação pára. O O_2 é o reagente em excesso, e às vezes sobra quando a reação termina.

Não existem restrições nas quantidades dos reagentes de partida em uma reação. Na realidade, muitas reações são realizadas usando-se um excesso de um dos reagentes. As quantidades dos reagentes consumidos e as quantidades de produtos formados, entretanto, são restringidas pela quantidade do reagente limitante.

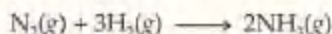
Antes de abandonar nosso exemplo atual, vamos resumir os dados na forma de uma tabela:

	$2H_2(g)$ +	$O_2(g)$ ⟶	$2H_2O(g)$
Quantidades iniciais	10 mols	7 mols	0 mol
Mudanças (reação):	−10 mols	−5 mols	+10 mols
Quantidades finais:	0 mol	2 mols	10 mols

As quantidades iniciais de reagentes são as quantidades com as quais iniciamos a reação (10 mols de H_2 e 7 mol de O_2). A segunda linha da tabela (mudanças) resume as quantidades de reagentes consumidas e as quantidades de produto formadas na reação. Essas quantidades são restringidas pela quantidade de reagente limitante e dependem dos coeficientes na equação balanceada. A razão molar de $H_2 : O_2 : H_2O = 10 : 5 : 10$, conforme a relação dos coeficientes na equação balanceada, 2 : 1 : 2. As mudanças são negativas para os reagentes porque eles são consumidos durante a reação e positivas para o produto porque ele está sendo formado durante a reação. Finalmente, as quantidades na terceira linha da tabela (quantidades finais) dependem das quantidades iniciais e suas mudanças, e esses registros são encontrados somando-se os registros para as quantidades iniciais e mudanças para cada coluna. Não sobra nada do reagente limitante (H_2) ao final da reação. Tudo que permanece são 2 mols de O_2 e 10 mols de H_2O.

Figura 3.15 Diagrama mostrando o consumo total de um reagente limitante em uma reação. Uma vez que o H_2 é completamente consumido, ele é o reagente limitante nesse caso. Já que há um excesso estequiométrico de O_2, parte que sobra ao final da reação.

COMO FAZER 3.18

O mais importante processo comercial para converter N_2 do ar em compostos contendo nitrogênio é baseado na reação de N_2 e H_2 para formar (NH_3):

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Qual quantidade de matéria de NH_3 pode ser formada a partir de 3,0 mols de N_2 e 6,0 mols de H_2?

Solução

Análise: foi pedido o cálculo da quantidade de matéria do produto, NH_3, tendo sido dadas as quantidades de cada reagente, N_2 e H_2, disponíveis na reação.

Planejamento: pede-se a quantidade de produto formada na reação, dada as quantidades de dois reagentes; este é um problema sobre reagente limitante. Se assumirmos que um reagente é consumido por completo, podemos calcular qual é a quantidade necessária do segundo reagente na reação. Comparando a quantidade calculada com a quantidade disponível, podemos determinar qual reagente é limitante. Assim prosseguimos com os cálculos usando a quantidade do reagente limitante.

Resolução: a quantidade de matéria de H_2 necessária para o consumo completo de 3,0 mols de N_2 é

$$\text{Mols de } H_2 = (3{,}0 \text{ mols de } N_2)\left(\frac{3 \text{ mols de } H_2}{1 \text{ mol de } N_2}\right) = 9{,}0 \text{ mols de } H_2$$

Uma vez que apenas 6,0 mol de H_2 está disponível, ficaremos sem H_2 antes do N_2 ter acabado e o H_2 será o reagente limitante. Usamos a quantidade de reagente limitante, H_2, para calcular a quantidade de NH_3 produzida:

$$\text{Mols de } NH_3 = (6{,}0 \text{ mols de } H_2)\left(\frac{2 \text{ mols de } NH_3}{3 \text{ mols de } H_2}\right) = 4 \text{ mols de } NH_3$$

Comentário: a tabela a seguir resume esse exemplo:

	$2N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ ⟶	$2NH_3(g)$
Quantidades iniciais:	3,0 mols	6,0 mols	0 mol
Mudanças (reação):	−2,0 mols	−6,0 mols	+4,0 mols
Quantidades finais:	1,0 mol	0 mol	4,0 mols

Observe que podemos calcular não apenas a quantidade de matéria de NH_3 formado, mas também a quantidade de matéria da sobra de cada reagente ao final da reação. Veja também que mesmo existindo mais mols de H_2 presentes no início da reação, ele é o reagente limitante, porque seu coeficiente na equação balanceada é maior.

Conferência: a tabela que resume esse exemplo mostra que a razão molar dos reagentes utilizados e produto formado está de acordo com os coeficientes na equação balanceada, 1 : 3 : 2. Também, uma vez que H_2 é o reagente limitante, ele é consumido por completo na reação, restando 0 mol no final. Já que 6,0 mols de H_2 têm dois algarismos significativos, nossa resposta apresenta dois algarismos significativos.

PRATIQUE

Considere a reação $2Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s)$. Deixa-se reagir uma mistura de 1,50 mol de Al e 3,00 mols de Cl_2. **(a)** Qual é o reagente limitante? **(b)** Qual a quantidade de matéria de $AlCl_3$ formada? **(c)** Qual a quantidade de matéria do reagente em excesso que sobra ao final da reação?

Respostas: **(a)** Al; **(b)** 1,50 mol; **(c)** 0,750 Cl_2.

COMO FAZER 3.19

Considere a seguinte reação:

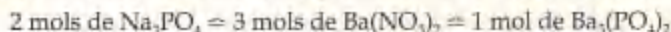
$$2Na_3PO_4(aq) + 3Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Ba_3(PO_4)_2(s) + 6NaNO_3(aq)$$

Suponha que uma solução contendo 3,50 g de Na_3PO_4 é misturada com uma solução contendo 6,40 g de $Ba(NO_3)_2$. Quantos gramas de $Ba_3(PO_4)_2$ podem ser formados?

Solução **Análise:** foi nos dada uma reação química e as quantidades de dois reagentes [3,50 g de Na_3PO_4 e 6,40 g de $Ba(NO_3)_2$]. Pede-se para calcular o número de gramas de $Ba_3(PO_4)_2$ (um dos produtos).

Planejamento: pede-se para calcular a quantidade de produto, dando as quantidades de dois reagentes, logo esse é um problema de reagente limitante. Para resolvê-lo devemos calcular a quantidade de matéria de cada reagente e comparar suas razões com aquela necessária na equação balanceada. Utilizaremos a quantidade do reagente limitante para calcular a massa de $Ba_3(PO_4)_2$ formada.

Resolução: a partir da equação balanceada, temos as seguintes relações estequiométricas:

$$2 \text{ mols de } Na_3PO_4 \simeq 3 \text{ mols de } Ba(NO_3)_2 \simeq 1 \text{ mol de } Ba_3(PO_4)_2$$

Usando a massa molar de cada substância, podemos calcular a quantidade de matéria de cada reagente:

$$\text{Mols de } Na_3PO_4 = (3{,}50 \text{ g de } Na_3PO_4)\left(\frac{1 \text{ mol de } Na_3PO_4}{164 \text{ g de } Na_3PO_4}\right) = 0{,}0213 \text{ mol de } Na_3PO_4$$

$$\text{Mols de } Ba(NO_3)_2 = (6{,}40 \text{ g de } Ba(NO_3)_2)\left(\frac{1 \text{ mol de } Ba(NO_3)_2}{164 \text{ g de } Ba(NO_3)_2}\right) = 0{,}0245 \text{ mol de } Ba(NO_3)_2$$

Esses cálculos mostram-nos que há um ligeiro excesso na quantidade de matéria de $Ba(NO_3)_2$ em relação a Na_3PO_4. Os coeficientes na equação balanceada indicam, entretanto, que a reação requer 3 mols de $Ba(NO_3)_2$ para cada 2 mols de Na_3PO_4. (Isto é, são necessários 1,5 vezes mais mols de $Ba(NO_3)_2$ do que mols de Na_3PO_4.) Isso significa que o $Ba(NO_3)_2$ é o reagente limitante. Portanto, usamos a quantidade de $Ba(NO_3)_2$ para calcular a quantidade de produto formada. Podemos começar o cálculo com os gramas de $Ba(NO_3)_2$, mas economizamos uma etapa começando com a quantidade de matéria de $Ba(NO_3)_2$ calculada anteriormente no exercício:

$$\text{Gramas de } Ba_3(PO_4)_2 = (0{,}0245 \text{ mol de } Ba(NO_3)_2)\left(\frac{1 \text{ mol de } Ba_3(PO_4)_2}{3 \text{ mols de } Ba(NO_3)_2}\right)\left(\frac{602 \text{ g de } Ba_3(PO_4)_2}{1 \text{ mol de } Ba_3(PO_4)_2}\right)$$

$$= 4{,}92 \text{ g de } Ba_3(PO_4)_2$$

Conferência: o valor da resposta parece razoável. Começando com os números nos dois fatores à direita, temos 600/3 = 200; 200 × 0,025 = 5. As unidades estão corretas, e o número de algarismos significativos (3) corresponde ao da quantidade de $Ba(NO_3)_2$.

Comentário: a quantidade do reagente limitante, $Ba(NO_3)_2$, pode também ser usada para determinar a quantidade de $NaNO_3$ formada (4,16 g) e a quantidade de Na_3PO_4 usada (2,67 g). O número de gramas do excesso de reagente, Na_3PO_4, restante ao final da reação é igual à quantidade inicial menos a quantidade consumida na reação, 3,50 g – 2,67 g = 0,82 g.

PRATIQUE

Uma tira de zinco metálico pesando 2,00 g é colocada em uma solução aquosa contendo 2,50 g de nitrato de prata, provocando a seguinte reação:

$$Zn(s) = 2AgNO_3(aq) \longrightarrow 2Ag(s) + Zn(NO_3)_2(aq)$$

(a) Qual é o reagente limitante? **(b)** Quantos gramas de Ag são formados? **(c)** Quantos gramas de $Zn(NO_3)_2$ são formados? **(d)** Quantos gramas de reagente em excesso restará ao final da reação?

Respostas: **(a)** $AgNO_3$; **(b)** 1,59 g; **(c)** 1,39 g; **(d)** 1,52 g de Zn.

Rendimentos teóricos

A quantidade de produto formada calculada quando todo o reagente limitante foi consumido é chamada **rendimento teórico**. A quantidade de produto de fato obtida em uma reação é chamada *rendimento real*. O rendimento real é sempre menor que (e nunca pode ser maior que) o rendimento teórico. Existem muitas razões para essa diferença. Parte dos reagentes podem não reagir, por exemplo, ou podem reagir de forma diferente da desejada (reações laterais). Além disso, nem sempre é possível recuperar da mistura de reação todo o produto formado. O **rendimento percentual** de uma reação relaciona o rendimento real com o rendimento teórico (calculado):

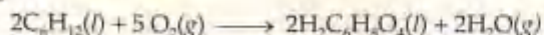
$$\text{Rendimento percentual} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \qquad [3.13]$$

No experimento descrito em "Como fazer 3.19", por exemplo, calculamos que 4,92 g de $Ba_3(PO_4)_2$ devem ser formados quando 3,50 g de Na_3PO_4 é misturado com 6,40 g de $Ba(NO_3)_2$. Isso é o rendimento teórico de $Ba_3(PO_4)_2$ na reação. Se o rendimento real vem a ser 4,70 g, o rendimento percentual será:

$$\frac{4{,}70 \text{ g}}{4{,}92 \text{ g}} \times 100\% = 95{,}5\%$$

COMO FAZER 3.20

Ácido adípico, $H_2C_6H_8O_4$, é usado para produzir náilon. Ele é preparado comercialmente por uma reação controlada entre o ciclo-hexano (C_6H_{12}) e O_2:

$$2C_6H_{12}(l) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2H_2C_6H_8O_4(l) + 2H_2O(g)$$

(a) Considerando que você realizou essa reação começando com 25,0 g de ciclo-hexano, e que o ciclohexano é o reagente limitante, qual é o rendimento teórico de ácido adípico?

(b) Se você obtém 35,5 g de ácido adípico a partir dessa reação, qual é o rendimento percentual de ácido adípico?

Solução

Análise: foram dadas uma equação química e a quantidade de um dos reagentes (25,0 g de C_6H_{12}). Pede-se primeiro calcular o rendimento teórico de um produto ($H_2C_6H_8O_4$) e, em seguida, calcular seu rendimento percentual se apenas 33,5 g de substância for realmente formada.

Planejamento: (a) O rendimento teórico é a quantidade calculada de ácido adípico formada na reação. Realizamos as seguintes conversões: g de $C_6H_{12} \longrightarrow$ mol de $C_6H_{12} \longrightarrow$ mol de $H_2C_6H_8O_4 \longrightarrow$ g de $H_2C_6H_8O_4$. **(b)** Tendo sido calculado o rendimento teórico, usamos a Equação 3.13 para calcular o rendimento percentual.

Resolução:

(a) $$\text{Gramas de } H_2C_6H_8O_4 = (25{,}0 \text{ g de } C_6H_{12})\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}}{84{,}0 \text{ g de } C_6H_{12}}\right) \times \left(\frac{2 \text{ mols de } H_2C_6H_8O_4}{2 \text{ mols de } C_6H_{12}}\right)\left(\frac{146{,}0 \text{ g de } H_2C_6H_8O_4}{1 \text{ mol de } H_2C_6H_8O_4}\right) = 43{,}5 \text{ g de } H_2C_6H_8O_4$$

(b) $$\text{Rendimento percentual} = \left(\frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}}\right) \times 100\% = \frac{33{,}5 \text{ g}}{43{,}5 \text{ g}} \times 100\% = 77{,}0\%$$

Conferência: nossa resposta em **(a)** tem valor, unidades e algarismos significativos apropriados. Em **(b)** a resposta é menor que 100% como necessário.

PRATIQUE

Imagine que você busque maneiras de melhorar o processo pelo qual o minério de ferro contendo Fe_2O_3 é convertido em ferro. Em seus testes você realizou a seguinte reação em pequena escala:

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

(a) Se você começa com 150 g de Fe_2O_3 como reagente limitante, qual é o rendimento teórico de Fe? **(b)** Se o rendimento real de Fe em nosso teste foi 87,9 g, qual é o rendimento percentual?

Respostas: **(a)** 105 g de Fe; **(b)** 83,7%

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 3.1 O estudo da relação quantitativa entre fórmulas químicas e equações químicas é conhecido como **estequiometria.** Um dos importantes conceitos da estequiometria é a **lei da conservação da massa**, que diz ser a massa total de produtos de uma reação química a mesma que a massa total de reagentes. O mesmo número de átomos de cada tipo está presente antes e depois da reação química. Uma **equação química** balanceada mostra números iguais de átomos de cada tipo em cada lado da equação. As equações são balanceadas colocando-se coeficientes na frente das fórmulas químicas para os **reagentes** e **produtos** de uma reação, *não* pela troca dos índices inferiores nas fórmulas químicas.

Seção 3.2 Entre os tipos de reação descritos neste capítulo estão (1) **reações de combinação**, nas quais dois reagentes combinam-se para formar um produto; (2) **reações de decomposição**, nas quais um único reagente forma dois ou mais produtos e (3) **reações de combustão** em presença de oxigênio, nas quais um hidrocarboneto reage com O_2 para formar CO_2 e H_2O.

Seção 3.3 Muitas informações quantitativas podem ser descritas a partir de fórmulas químicas e equações químicas balanceadas pelo uso de massas atômicas. A massa molecular de um composto é igual à soma das massas atômicas dos átomos em sua fórmula. Se a fórmula é molecular, a massa molecular é também chamada **peso molecular**. As massas atômicas podem ser usadas para determinar a composição elementar de um composto.

Seção 3.4 Um **mol** de qualquer substância é o **número de Avogadro** ($6{,}02 \times 10^{23}$) de fórmulas unitárias dessa substância. A massa de um mol de átomos, moléculas ou íons é a massa molecular desse material expressa em gramas (a **massa molar**). A massa de uma molécula de H_2O é 18 g/mol.

Seção 3.5 A fórmula mínima de qualquer substância pode ser determinada a partir de sua composição percentual calculando-se a quantidade relativa de matéria de cada átomo em 100 g da substância. Se a substância é de natureza molecular, sua fórmula molecular pode ser determinada a partir de sua fórmula mínima se a massa molecular for também conhecida.

Seções 3.6 e 3.7 O conceito de mol pode ser usado para calcular as quantidades relativas de reagentes e produtos envolvidos nas reações químicas. Os coeficientes em uma equação balanceada dão a quantidade relativa de matéria dos reagentes e produtos. Para calcular o número de gramas de um produto a partir do número de gramas de um reagente, primeiro convertemos gramas de reagentes para mols de reagentes. Em seguida usamos os coeficientes da equação balanceada para converter a quantidade de matéria dos reagentes em mols de produto. Finalmente, convertemos mols de produtos em gramas de produto.

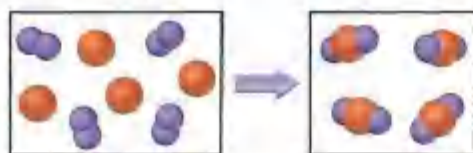
Um **reagente limitante** é completamente consumido em uma reação. Quando ele é todo usado, a reação pára, limitando assim as quantidades de produtos formadas. O **rendimento teórico** de uma reação é a quantidade formada de produto quando todo o reagente limitante foi consumido. O rendimento real de uma reação é sempre menor que o rendimento teórico. O **rendimento percentual** compara os rendimentos real e teórico.

Exercícios

Equações químicas balanceadas

3.1 **(a)** Qual o princípio científico ou lei usada no processo de balanceamento de equações? **(b)** No balanceamento de equações, por que os índices inferiores nas fórmulas químicas não podem ser modificados? **(c)** Quais são os símbolos usados para representar gases, líquidos, sólidos e soluções aquosas em equações químicas?

3.2 **(a)** Qual é a diferença entre adicionar um índice inferior 2 ao final de uma fórmula para CO para dar CO_2 e adicionar um coeficiente diante da fórmula para dar 2CO? **(b)** A reação química a seguir, como escrita, está coerente com a lei da conservação da massa?
$3Mg(OH)_2(s) + 2H_3PO_4(aq) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + H_2O(l)$
Justifique sua resposta.

3.3 A reação entre o reagente A (esferas azuis) e o reagente B (esferas vermelhas) está mostrada no diagrama a seguir:

Baseando-se nesse diagrama, qual equação descreve melhor essa reação?
(a) $A_2 + B \longrightarrow A_2B$ **(b)** $A_2 + 4B \longrightarrow 2AB_2$
(c) $2A + B_4 \longrightarrow 2AB_2$ **(d)** $A + B_2 \longrightarrow AB_2$

3.4 Sob condições experimentais apropriadas, H_2 e CO reagem para formar CH_3OH. O desenho representa uma amostra de H_2. Faça um desenho correspondente da quantidade de CO necessária para reagir por completo com o H_2. Como você chegou ao número de moléculas de CO que devem ser mostradas em seu desenho?

3.5 Faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$
(b) $P_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq)$
(c) $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + HCl(g)$
(d) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + CH_4(g)$
(e) $C_4H_{10}O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(l) + H_2O(g)$
(f) $Fe(OH)_3(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(aq) + H_2O(l)$
(g) $Mg_3N_2(g) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MgSO_4(aq) + (NH_4)_2SO_4(aq)$

3.6 Faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$
(b) $TiCl_4(l) + H_2O(l) \longrightarrow TiO_2(s) + HCl(aq)$
(c) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g) + H_2O(g)$
(d) $Ca_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + PH_3(g)$
(e) $Al(OH)_3(s) + HClO_4(aq) \longrightarrow Al(ClO_4)_3(aq) + H_2O(l)$
(f) $AgNO_3(aq) + Na_2SO_4(aq) \longrightarrow Ag_2SO_4(s) + NaNO_3(aq)$
(g) $N_2H_4(g) + N_2O_4(g) \longrightarrow H_2O(g) + N_2(g)$

3.7 Escreva as equações químicas balanceadas correspondentes a cada uma das seguintes descrições: **(a)** O carbeto de cálcio sólido, CaC_2, reage com água para formar uma solução aquosa de hidróxido de cálcio e gás acetileno, C_2H_2. **(b)** Quando o clorato de potássio é aquecido, decompõe-se formando cloreto de potássio e gás oxigênio. **(c)** O zinco metálico sólido reage com ácido sulfúrico para formar gás hidrogênio e uma solução aquosa de sulfato de zinco. **(d)** Quando o tricloreto de fósforo é adicionado à água, reage para formar ácido fosforoso, $H_3PO_3(aq)$, e ácido clorídrico. **(e)** Quando o gás sulfeto de hidrogênio é passado sobre hidróxido de ferro(III) quente, a reação resultante produz sulfeto de ferro(III) e água gasosa.

3.8 Converta essas descrições em equações balanceadas: **(a)** Quando o gás trióxido de enxofre reage com água, forma uma solução de ácido sulfúrico. **(b)** O sulfeto de boro, $B_2S_3(s)$, reage violentamente com água para formar ácido bórico dissolvido, H_3BO_3, e sulfeto de hidrogênio gasoso. **(c)** A fosfina, $PH_3(g)$, sofre combustão em gás oxigênio para formar água gasosa e decaóxido de tetrafósforo sólido. **(d)** Quando o nitrato de mercúrio(II) sólido é aquecido, decompõe-se para formar óxido de mercúrio(II) sólido, dióxido de nitrogênio e oxigênio gasosos. **(e)** O cobre metálico reage com uma solução quente de ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de cobre(II) aquoso, gás dióxido de enxofre e água.

Padrões de reatividade química

3.9 **(a)** Quando o elemento metálico sódio combina-se com o elemento não-metálico bromo, $Br_2(l)$, como podemos determinar a fórmula química do produto? Como saber se o produto é um sólido, um líquido ou um gás à temperatura ambiente? Escreva a equação química balanceada para a reação. **(b)** Quando um hidrocarboneto

sofre combustão ao ar, qual reagente além do hidrocarboneto está envolvido na reação? Quais produtos são formados? Escreva a equação química balanceada para a combustão do benzeno, $C_6H_6(l)$, ao ar.

3.10 **(a)** Determine a fórmula química do produto formado quando o elemento metálico cálcio se combina com o elemento não-metálico oxigênio, O_2. Escreva a equação química para a reação. **(b)** Quais os produtos formados quando um composto contendo C, H e O sofre combustão completa ao ar? Escreva a equação química balanceada para a combustão da acetona, $C_3H_6O(l)$, ao ar.

3.11 Escreva a equação para a reação que ocorre quando **(a)** o $Mg(s)$ reage com $Cl_2(g)$; **(b)** o hidróxido de níquel(II) decompõe-se em óxido de níquel(II) e água quando aquecido; **(c)** o hidrocarboneto estireno, $C_8H_8(l)$, sofre combustão ao ar; **(d)** o aditivo de gasolina MTBE (metil terciário-butil éter), $C_5H_{12}O(l)$ sofre combustão ao ar.

3.12 Escreva a equação para a reação que ocorre quando **(a)** o alumínio metálico sofre uma reação de combinação com $Br_2(l)$; **(b)** o carbonato de estrôncio decompõe-se em óxido de estrôncio e dióxido de carbono quando aquecido; **(c)** o heptano, $C_7H_{16}(l)$, sofre combustão ao ar; **(d)** o dimetiléter, $CH_3OCH_3(g)$, sofre combustão ao ar.

3.13 Faça o balanceamento das seguintes equações e indique se são reações de combinação, decomposição ou combustão:

(a) $Al(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AlCl_3(s)$
(b) $C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(c) $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$
(d) $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$
(e) $C_7H_8O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$

3.14 Faça o balanceamento das seguintes equações e indique se são reações de combinação, decomposição ou combustão:

(a) $C_3H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(b) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$
(c) $C_5H_6O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(d) $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$
(e) $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(aq)$

Massa molecular

3.15 Determine as massas moleculares de cada um dos seguintes compostos: **(a)** H_2S; **(b)** $NiCO_3$; **(c)** $Mg(C_2H_3O_2)_2$; **(d)** $(NH_4)_2SO_4$; **(e)** fosfato de potássio; **(f)** óxido de ferro(III); **(g)** pentassulfeto de difósforo.

3.16 Determine as massas moleculares de cada um dos seguintes compostos: **(a)** óxido nitroso, N_2O, conhecido como gás hilariante e usado como anestésico odontológico; **(b)** ácido benzóico, $HC_7H_5O_2$, substância usada como conservante de alimentos; **(c)** $Mg(OH)_2$, o princípio ativo do leite de magnésia; **(d)** uréia, $(NH_2)_2CO$, composto usado como fertilizante nitrogenado; **(e)** acetato de isopentila, $CH_3CO_2C_5H_{11}$, responsável pelo aroma de banana.

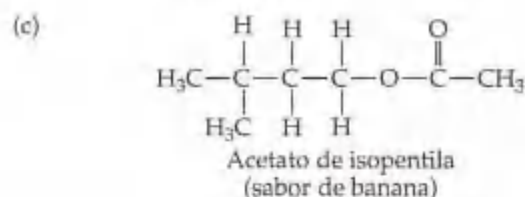
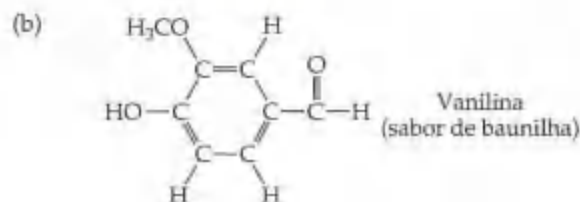
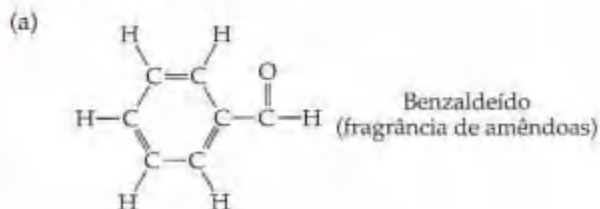
3.17 Calcule a porcentagem em massa de oxigênio em cada um dos seguintes compostos: **(a)** SO_2; **(b)** sulfato de sódio; **(c)** C_2H_5COOH; **(d)** $Al(NO_3)_3$; **(e)** nitrato de amônio.

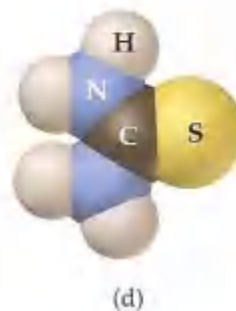
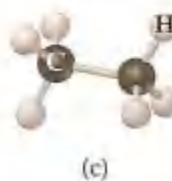
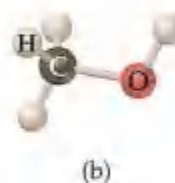
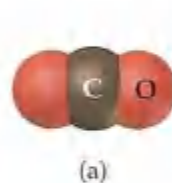
3.18 Calcule a porcentagem em massa do elemento indicado em cada um dos seguintes compostos: **(a)** carbono no acetileno, C_2H_2, gás usado em soldagem; **(b)** hidrogênio no sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, substância usada como fertilizante nitrogenado; **(c)** oxigênio no ácido ascórbico, $HC_6H_7O_6$, também conhecido como vitamina C; **(d)** platina em $PtCl_2(NH_3)_2$, agente quimioterápico chamado cisplatina; **(e)** carbono no hormônio sexual feminino estradiol, $C_{18}H_{24}O_2$; **(f)** carbono na capsaicina, $C_{18}H_{27}NO_3$, composto que dá o gosto ardente na pimenta malagueta.

3.19 Baseado nas seguintes fórmulas estruturais, calcule a porcentagem em massa de carbono presente em cada um dos compostos:

(a) Benzaldeído (fragrância de amêndoas)

(b) Vanilina (sabor de baunilha)

(c) Acetato de isopentila (sabor de banana)

3.20 Calcule a porcentagem em massa de carbono em cada um dos compostos representados pelos seguintes modelos:

(a) (b) (c) (d)

O mol

3.21 **(a)** O que é número de Avogadro e qual é sua relação com o mol? **(b)** Qual é a relação entre a massa molecular de uma substância e sua massa molar?

3.22 **(a)** Qual é a massa, em gramas, de um mol de ^{12}C? **(b)** Quantos átomos de carbono estão presentes em um mol de ^{12}C?

3.23 Sem fazer cálculos detalhados (mas usando a tabela periódica para achar as massas atômicas), coloque as seguintes amostras em ordem crescente de número de átomos: 0,50 mol de H_2O; 23 g de Na; $6{,}0 \times 10^{23}$ moléculas de N_2.

3.24 Sem fazer cálculos detalhados (mas usando a tabela periódica para achar as massas atômicas), coloque as seguintes amostras em ordem crescente de número de átomos: $3{,}0 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O_2; 2,0 mol de CH_4; 32 g de O_2.

3.25 Qual é a massa em quilogramas do número de Avogadro de bolas de lançamento de peso olímpicas se cada uma possui massa de 16 lb? Como essa massa se compara com à da Terra, $5{,}98 \times 10^{24}$ kg?

3.26 Se o número de Avogadro de moedas de um centavo de dólar é dividido igualmente entre 250 milhões de homens, mulheres e crianças nos Estados Unidos, quantos dólares cada um receberia? Como esse valor se compara com o débito nacional dos Estados Unidos, que era de 5,5 trilhões de dólares na época que este livro foi escrito?

3.27 Calcule as seguintes quantidades:
(a) massa, em gramas, de 1,73 mol de CaH_2.
(b) quantidade de matéria de $Mg(NO_3)_2$ em 3,25 g dessa substância.
(c) número de moléculas em 0,245 mol CH_3OH.
(d) número de átomos de H em 0,585 mol de C_4H_{10}.

3.28 Calcule as seguintes quantidades:
(a) massa, em gramas, de $2{,}50 \times 10^{-3}$ mol de $MgCl_2$;
(b) quantidade de matéria de NH_4Cl em 76,5 g dessa substância;
(c) número de moléculas em 0,0772 mol de $HCHO_2$;
(d) número de íons NO_3^- em $4{,}88 \times 10^{-3}$ mol de $Al(NO_3)_3$.

3.29 **(a)** Qual é a massa, em gramas, de $2{,}50 \times 10^{-3}$ mol de sulfato de alumínio?
(b) Qual é a quantidade de matéria de íons cloreto existente em 0,0750 g de cloreto de alumínio?
(c) Qual é a massa, em gramas, de $7{,}70 \times 10^{20}$ moléculas de cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$?
(d) Qual é a massa molar de colesterol se 0,00105 mol pesa 0,406 g?

3.30 **(a)** Qual é a massa, em gramas, de 0,0714 mol de fosfato de ferro(III)?
(b) Qual é a quantidade de matéria de íons amônio existente em 4,97 g de carbonato de amônio?
(c) Qual a massa, em gramas, de $6{,}52 \times 10^{21}$ moléculas de aspirina, $C_9H_8O_4$?
(d) Qual a massa molar de diazepam (Valium®) se 0,05570 mol pesa 0,406 g?

3.31 A fórmula molecular da alicina, o composto responsável pelo cheiro característico do alho, é $C_6H_{10}OS_2$. **(a)** Qual a massa molar da alicina? **(b)** Qual a quantidade de matéria de alicina presente em 5,00 mg dessa substância? **(c)** Quantas moléculas de alicina existem em 5,00 mg de alicina? **(d)** Quantos átomos de S estão presentes em 5,00 mg de alicina?

3.32 A fórmula molecular do aspartame, adoçante artificial comercializado como NutraSweet®, é $C_{14}H_{18}N_2S_5$. **(a)** Qual a massa molar do aspartame? **(b)** Qual a quantidade de matéria presente em 1,00 mg de aspartame? **(c)** Quantas moléculas de aspartame estão presentes em 1,00 mg de aspartame? **(d)** Quantos átomos de H existem em 1,00 mg de aspartame?

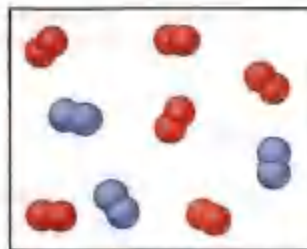
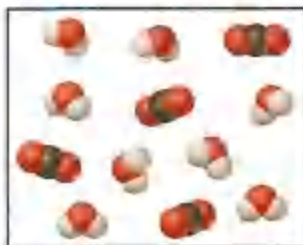
3.33 Uma amostra de glicose, $C_6H_{12}O_6$, contém $5{,}77 \times 10^{20}$ átomos de carbono. **(a)** Quantos átomos de hidrogênio essa amostra contém? **(b)** Quantas moléculas de glicose essa amostra contém? **(c)** Qual a quantidade de matéria de glicose contida nessa amostra? **(d)** Qual a massa em gramas dessa amostra?

3.34 Uma amostra do hormônio masculino testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$, contém $3{,}08 \times 10^{21}$ átomos de hidrogênio. **(a)** Quantos átomos de carbono essa amostra contém? **(b)** Quantas moléculas de testosterona essa amostra contém? **(c)** Qual a quantidade de matéria de testosterona contida nessa amostra? **(d)** Qual a massa em gramas dessa amostra?

3.35 A concentração máxima permitida de cloreto de vinila, C_2H_3Cl, na atmosfera próxima a uma indústria química é $2{,}0 \times 10^{-6}$ g/L. Qual a quantidade de matéria de cloreto de vinila em cada litro essa concentração representa? Quantas moléculas por litro?

3.36 No mínimo 25 μg de tetrahidrocanabinol (THC), princípio ativo da maconha, é suficiente para causar intoxicação. A fórmula molecular do THC é $C_{21}H_{30}O_2$. Qual quantidade de matéria de THC essa amostra de 25 μg contém? E quantas moléculas?

Fórmulas mínimas

3.37 O diagrama ao lado representa um conjunto de elementos formados pela decomposição de um composto. **(a)** Se as esferas azuis representam átomos de N e as vermelhas, átomos de O, qual é a fórmula mínima do composto original? **(b)** Você poderia desenhar um diagrama representando as moléculas do composto que sofreu decomposição? Justifique sua resposta.

3.38 **(a)** O diagrama a seguir representa um conjunto de moléculas de CO_2 e H_2O formadas pela combustão completa de um hidrocarboneto. Qual é a fórmula mínima do hidrocarboneto? **(b)** Você poderia desenhar um diagrama representando as moléculas de oxigênio e do hidrocarboneto que sofreu a combustão? Justifique sua resposta.

3.39 Dê a fórmula mínima de cada um dos seguintes compostos se a amostra contém: **(a)** 0,0130 mol de C, 0,0390 mol de H e 0,0065 mol de O; **(b)** 11,66 g de ferro e 5,01 g de oxigênio; **(c)** 40,0% de C, 6,7% de H e 53,3% de O em massa.

3.40 Determine a fórmula mínima de cada um dos seguintes compostos se a amostra contém: **(a)** 0,0104 mol de K, 0,052 mol de C e 0,156 mol de O; **(b)** 5,28 g de Sn e 3,37 g de F; **(c)** 87,5% de N, 12,5% de H em massa.

3.41 Determine as fórmulas mínimas dos compostos com as seguintes composições em massa:
(a) 10,4% de C, 27,8% de S, 61,7% de Cl;
(b) 21,7% de C, 9,6% de O, 68,7% de F;
(c) 32,79% de Na, 13,02% de Al, 54,19% de F.

3.42 Determine as fórmulas mínimas dos compostos com as seguintes composições em massa:
(a) 55,3% de K, 14,6% de P, 30,1% de O;
(b) 24,5% de Na, 14,9% de Si, 60,6% de F;
(c) 62,1% de C, 5,21% de H, 20,7% de O.

3.43 Qual é a fórmula molecular de cada um dos seguintes compostos?
(a) fórmula mínima CH_2, massa molar = 84 g/mol;
(b) fórmula mínima NH_2Cl, massa molar = 51,5 g/mol.

3.44 Qual é a fórmula molecular de cada um dos seguintes compostos?
(a) fórmula mínima HCO_2, massa molar = 90,0 g/mol;
(b) fórmula mínima C_2H_4O, massa molar = 88 g/mol.

3.45 Determine as fórmulas mínima e molecular de cada uma das seguintes substâncias:
(a) cafeína, estimulante encontrado no café e que contém 49,5% de C, 5,15% de H, 28,9% de N e 16,5% de O em massa; massa molar de aproximadamente 195 g/mol;
(b) glutamato de monossódio (MSG), realçador de sabor de alguns alimentos que contém 35,51% de C, 4,77% de H, 37,85% de O, 8,29% de N e 13,60% de Na em massa; massa molar de 169 g/mol.

3.46 Determine as fórmulas mínima e molecular de cada uma das seguintes substâncias:
(a) ibuprofeno, um remédio para dor de cabeça que contém 75,69% de C, 8,80% de H, e 15,51% de O em massa; massa molar de aproximadamente 206 g/mol;
(b) epinefrina (adrenalina), um hormônio eliminado na corrente sangüínea na hora do perigo ou estresse que contém 59,0% de C, 7,1% de H, 26,2% de O e 7,7% de N em massa; MM de aproximadamente 180 *u*.

3.47 **(a)** A análise por combustão do tolueno, solvente orgânico comum, fornece 5,86 mg de CO_2 e 1,37 mg de H_2O. Se o composto contém apenas carbono e hidrogênio, qual é sua fórmula mínima? **(b)** O mentol, substância responsável pela fragrância em pastilhas mentoladas para tosse, é composta de C, H e O. Uma amostra de 0,1005 g de mentol sofre combustão produzindo 0,2829 g de CO_2 e 0,1159 g de H_2O. Qual é a fórmula mínima do mentol? Se o composto tem massa molar de 156 g/mol, qual sua fórmula molecular?

3.48 **(a)** O cheiro característico do abacaxi deve-se ao butirato de etila, composto que contém carbono, hidrogênio e oxigênio. A combustão de 2,78 mg de butirato de etila produz 6,32 mg de CO_2 e 2,58 mg de H_2O. Qual é a fórmula mínima desse composto? **(b)** A nicotina, componente do tabaco, é constituída de C, H e N. Uma amostra de 5,250 mg de nicotina sofre combustão produzindo 14,242 mg de CO_2 e 4,083 mg de H_2O. Qual é a fórmula mínima da nicotina? Se a substância tem uma massa molar de 160 ± 5 g/mol, qual é sua fórmula molecular?

3.49 Carbonato de sódio, composto usado como alcalinizante no tratamento de água de piscina, é hidratado, o que significa que um certo número de moléculas de água está incluído na estrutura do sólido. Sua fórmula pode ser escrita como $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$, onde x é a quantidade de matéria de H_2O por mol de Na_2CO_3. Quando uma amostra de 2,558 g de carbonato de sódio é aquecida a 125 °C, toda a água de hidratação se perde, deixando 0,948 g de Na_2CO_3. Qual é o valor de x?

3.50 O sal de Epsom, laxante forte usado em medicina veterinária, é hidratado, o que significa que certo número de moléculas de água está incluído em sua estrutura sólida. A fórmula do sal de Epsom pode ser escrita como $MgSO_4 \cdot xH_2O$, onde x indica a quantidade de matéria de água por mol de $MgSO_4$. Quando 5,061 g desse sal hidratado é aquecido a 250 °C, toda a água de hidratação se perde, deixando 2,472 g de $MgSO_4$. Qual é o valor de x?

Cálculos baseados em equações químicas

3.51 Por que é essencial usar equações químicas balanceadas na determinação da quantidade de produto formado a partir de determinada quantidade de reagente?

3.52 Quais partes das equações químicas balanceadas fornecem informações sobre as quantidades de matéria dos reagentes e produtos envolvidos em uma reação?

3.53 O diagrama a seguir representa uma reação à alta temperatura entre CH_4 e H_2O. Baseado nessa reação, qual quantidade de matéria de cada produto pode ser obtida começando com 4,0 mol de CH_4?

3.54 Se 1,5 mol de cada um dos seguintes compostos sofre combustão completa em oxigênio, quais produzirão maior quantidade de matéria? Qual produzirá a menor? Explique. C_2H_5OH, C_3H_8, $CH_3CH_2COCH_3$

3.55 O ácido fluorídrico, $HF(aq)$, não pode ser estocado em garrafas de vidro porque os compostos chamados silicatos presentes no vidro são atacados pelo $HF(aq)$. O silicato de sódio (Na_2SiO_3), por exemplo, reage como a seguir:

$$NaSiO_3 + 8HF(aq) \longrightarrow H_2SiF_6(aq) + 2NaF(aq) + 3H_2O(l)$$

(a) Qual a quantidade de matéria de HF necessária para reagir com 0,300 mol de Na_2SiO_3?
(b) Quantos gramas de NaF são formados quando 0,500 mol de HF reage com um excesso de Na_2SiO_3?
(c) Quantos gramas de Na_2SiO_3 podem reagir com 0,800 g de HF?

3.56 A fermentação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) produz álcool etílico (C_2H_5OH) e CO_2:

$$C_6H_{12}O_6(aq) \longrightarrow 2C_2H_5OH(aq) + 2CO_2(g)$$

(a) Qual a quantidade de matéria de CO_2 produzida quando 0,400 mol de $C_6H_{12}O_6$ reage dessa maneira?
(b) Quantos gramas de $C_6H_{12}O_6$ são necessários para formar 7,50 g de C_2H_5OH?
(c) Quantos gramas de CO_2 são formados quando 7,50 g de C_2H_5OH são produzidos?

3.57 Sulfeto de alumínio reage com água para formar hidróxido de alumínio e sulfeto de hidrogênio. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação. **(b)** Quantos gramas de hidróxido de alumínio são obtidos a partir de 10,5 g de sulfeto de alumínio?

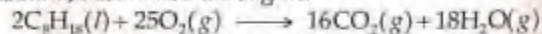
3.58 Hidreto de cálcio reage com água para formar hidróxido de cálcio e gás hidrogênio. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação. **(b)** Quantos gramas de hidreto de cálcio são necessários para formar 5,0 g de hidrogênio?

3.59 Os *airbags* automotivos enchem-se quando a azida de sódio, NaN_3, decompõe-se rapidamente em seus elementos constituintes:

$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

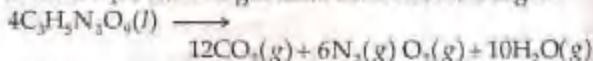
(a) Qual a quantidade de matéria de N_2 produzida pela decomposição de 2,50 mol de NaN_3?
(b) Quantos gramas de NaN_3 são necessários para formar 6,00 g de gás nitrogênio?
(c) Quantos gramas de NaN_3 são necessários para produzir 10 ft^3 de gás nitrogênio se a densidade do gás é 1,25 g/L?

3.60 A combustão completa do octano C_8H_{18}, componente da gasolina, ocorre como a seguir:

$$2C_8H_{18}(l) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(g)$$

(a) Qual a quantidade de matéria de O_2 necessária para queimar 0,750 mol de C_8H_{18}?
(b) Quantos gramas de O_2 são necessários para queimar 5,00 g de C_8H_{18}?
(c) O octano tem densidade de 0,692 g/mL a 20 °C. Quantos gramas de O_2 são necessários para queimar 1,00 gal de C_8H_{18}?

3.61 Um pedaço de folha de alumínio de 1,00 cm^2 e 0,550 mm de espessura é colocado para reagir com bromo para formar brometo de alumínio como mostrado na foto que acompanha este exercício. **(a)** Qual a quantidade de matéria de alumínio usada? (A densidade do alumínio é 2,699 g/cm^3.) **(b)** Quantos gramas de brometo de alumínio é formado, supondo-se que o alumínio reage completamente?

3.62 A detonação da nitroglicerina ocorre como a seguir:

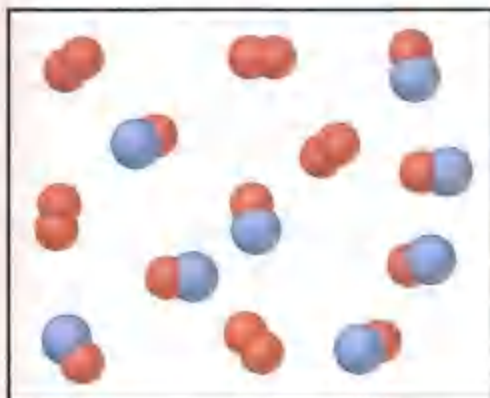
$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12CO_2(g) + 6N_2(g)\ O_2(g) + 10H_2O(g)$$

(a) Se uma amostra contendo 3,00 mL de nitroglicerina (densidade = 1,592 g/mL) é detonada, qual a quantidade de matéria total de gases produzida? **(b)** Se cada mol de gás ocupa 55 L sob essas condições de explosão, quantos litros de gases são produzidos? **(c)** Quantos gramas de N_2 são produzidos na detonação?

Reagentes limitantes; rendimentos teóricos

3.63 **(a)** Defina os termos reagentes limitantes e reagentes em excesso.
(b) Por que as quantidades de produtos formadas em uma reação são determinadas somente pela quantidade do reagente limitante?

3.64 **(a)** Defina os termos rendimento teórico, rendimento real e rendimento percentual. **(b)** Por que o rendimento real de uma reação é quase sempre menor que o rendimento teórico?

3.65 Nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2) reagem para formar amônia (NH_3). Considere a mistura de N_2 e H_2 mostrada na figura que acompanha esse exercício. As esferas azuis representam o N e as brancas, o H. Desenhe uma representação da mistura produzida, supondo-se que a reação foi completa. Como você chegou a sua representação? Qual é o reagente limitante neste caso?

3.66 O monóxido de nitrogênio e o oxigênio reagem para formar dióxido de nitrogênio. Considere a mistura NO e O_2 mostrada na figura que acompanha este exercício. As esferas azuis representam o N e as vermelhas o O. Desenhe uma representação para a mistura produzida, supondo que a reação foi completa. Como você chegou a essa representação? Qual é o reagente limitante neste caso?

3.67 Um fabricante de bicicletas tem 4.250 rodas, 2.755 estruturas e 2.255 guidões. **(a)** Quantas bicicletas podem ser feitas com essas partes? **(b)** Quantas partes de cada tipo sobrarão? **(c)** Qual é a parte que limita a produção das bicicletas?

3.68 Uma indústria de engarrafamento tem 115.350 garrafas com capacidade de 355 mL, 122.500 tampas e 39.3775 L de bebida. **(a)** Quantas garrafas podem ser cheias e tampadas? **(b)** Quanto sobrará de cada item? **(c)** Qual o componente que limita a produção?

3.69 O hidróxido de sódio reage com dióxido de carbono como a seguir:

$$2NaOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

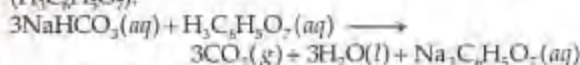
Qual reagente é o reagente limitante quando 1,70 mol de NaOH reage com 1,00 mol de CO_2? Qual quantidade de matéria de Na_2CO_3 pode ser produzida? Qual quantidade de matéria do reagente em excesso sobra após a reação se completar?

3.70 O hidróxido de alumínio reage com ácido sulfúrico como a seguir:

$$2Al(OH)_3(s) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 6H_2O(l)$$

Qual reagente é o reagente limitante quando 0,450 mol de $Al(OH)_3$ reage com 0,550 mol de H_2SO_4? Qual quantidade de matéria de $Al_2(SO_4)_3$ pode ser formada sob essas condições? Qual quantidade de matéria do reagente em excesso sobra após a reação se completar?

3.71 A efervescência produzida quando um comprimido de Alka-Seltzer® é dissolvido em água deve-se à reação entre o bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e o ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7$):

$$3NaHCO_3(aq) + H_3C_6H_5O_7(aq) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l) + Na_3C_6H_5O_7(aq)$$

Em determinado experimento 1,00 g de bicarbonato de sódio e 1,00 g de ácido cítrico são deixados reagir. **(a)** Qual é o reagente limitante? **(b)** Quantos gramas de dióxido de carbono são formados? **(c)** Quantos gramas de reagente em excesso sobram depois que o reagente limitante é completamente consumido?

3.72 Uma das etapas no processo comercial para converter amônia em ácido nítrico é a conversão de NH_3 em NO:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Em determinado experimento, 2,25 g de NH_3 reage com 3,75 g de O_2. **(a)** Qual é o reagente limitante? **(b)** Quantos gramas de NO são formados? **(c)** Quantos gramas de reagente em excesso sobram após o consumo completo do reagente limitante?

3.73 As soluções de carbonato de sódio e nitrato de prata reagem para formar carbonato de prata sólido e uma solução de nitrato de sódio. Uma solução contendo 6,50 g de carbonato de sódio é misturada com uma solução contendo 7,00 g de nitrato de prata. Quantos gramas de carbonato de sódio, nitrato de prata, carbonato de prata e nitrato de sódio estão presentes ao final da reação?

3.74 As soluções de ácido sulfúrico e acetato de chumbo(II) reagem para formar sulfato de chumbo(II) sólido e uma solução de ácido acético. Se 7,50 g de ácido sulfúrico e 7,50 g de acetato de chumbo(II) são misturados, calcule o número de gramas de ácido sulfúrico, acetato de chumbo(II), sulfato de chumbo(II) e ácido acético presentes na mistura ao final da reação.

3.75 Quando benzeno (C_6H_6) reage com bromo (Br_2), obtém-se bromobenzeno (C_6H_5Br):

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

(a) Qual o rendimento teórico de bromobenzeno nessa reação quando 30,0 g de benzeno reagem com 65,0 g de bromo? **(b)** Se o rendimento real de bromobenzeno foi de 56,7 g, qual o rendimento percentual?

3.76 Quando etano (C_2H_6) reage com cloro (Cl_2), o produto principal é C_2H_5Cl, mas outros produtos contendo cloro, como $C_2H_4Cl_2$, são obtidos em quantidades pequenas. A formação desses outros produtos reduz o rendimento de C_2H_5Cl. **(a)** Supondo que C_2H_6 e Cl_2 reagem para formar apenas C_2H_5Cl e HCl, calcule o rendimento teórico de C_2H_5Cl. **(b)** Calcule o rendimento percentual de C_2H_5Cl se a reação de 125 g de C_2H_6 com 225 g de Cl_2 produz 206 g de C_2H_5Cl.

3.77 Lítio e nitrogênio reagem para produzir nitreto de lítio:

$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

Se 5,00 g de cada reagente reagem levando a um rendimento de 80,5%, quantos gramas de Li_3N são obtidos da reação?

3.78 Quando o gás sulfeto de hidrogênio é borbulhado em uma solução de hidróxido de sódio, a reação forma sulfeto de sódio e água. Quantos gramas de sulfeto de sódio são formados se 2,00 g de sulfeto de hidrogênio são borbulhados em uma solução contendo 2,00 g de hidróxido de sódio, supondo que o sulfeto de sódio é produzido com 92,0% de rendimento?

Exercícios adicionais

3.79 Escreva a equação química balanceada para: **(a)** a combustão completa do ácido butírico, $HC_4H_7O_2(l)$, um composto produzido quando a manteiga se torna rançosa; **(b)** a decomposição do hidróxido de cobre(II) sólido em óxido de cobre(II) e vapor de água; **(c)** a reação de combinação entre o zinco metálico e o gás cloro.

3.80 A efetividade dos fertilizantes nitrogenados depende tanto de sua habilidade em disponibilizar o nitrogênio para as plantas como da quantidade de nitrogênio que eles podem disponibilizar. Quatro fertilizantes comuns, que contêm nitrogênio, são amônia, nitrato de amônio, sulfato de amônio e uréia [$(NH_2)_2CO$]. Classifique esses fertilizantes em termos da porcentagem em massa de nitrogênio que eles contêm.

3.81 **(a)** O diamante é uma forma natural de carbono puro. Qual é a quantidade de matéria de carbono existente em um diamante de 1,25 quilate (1 quilate = 0,200 g)? Quantos átomos de carbono esse diamante possui? **(b)** A fórmula molecular do ácido acetilsalicílico (aspirina), um dos analgésicos mais comuns, é $HC_9H_7O_4$. Qual a quantidade de matéria de $HC_9H_7O_4$ existente em um comprimido de aspirina de 0,500 g? Quantas moléculas de $HC_9H_7O_4$ existem nesse comprimido?

3.82 **(a)** Uma molécula de antibiótico conhecida como penicilina G tem uma massa de $5{,}342 \times 10^{-21}$ g. Qual é a massa molar da penicilina G? **(b)** A hemoglobina, a proteína transportadora de oxigênio presente nos glóbulos vermelhos, tem quatro átomos de ferro por molécula e contém 0,340% de ferro em massa. Calcule a massa molar da hemoglobina.

3.83 Cristais muito pequenos constituídos de mil a cem mil átomos, chamados pontos quânticos, estão sendo pesquisados para uso em dispositivos eletrônicos.

(a) Calcule a massa em gramas de um ponto quântico constituído de 10 mil átomos de silício.

(b) Suponha que o silício em um ponto tenha uma densidade de 2,3 g/cm^3, calcule seu volume.

(c) Suponha que o ponto tenha o formato de um cubo, calcule o comprimento das arestas desse cubo.

3.84 A serotonina é um composto que conduz impulsos nervosos no cérebro. Ela contém 68,2% em massa de C, 6,86% em massa de H, 15,9% em massa de N e 9,08% em massa de O. Sua massa molar é 176 g/mol. Determine sua fórmula molecular.

3.85 O coala se alimenta exclusivamente de folhas de eucalipto. Seu sistema digestivo desintoxica o óleo de eucalipto, um veneno para outros animais. O constituinte principal do óleo de eucalipto é uma substância chamada eucaliptol, que contém 77,87% de C, 11,76% de H e o restante de O. **(a)** Qual é a fórmula mínima dessa substância? **(b)** Um espectro de massa de eucaliptol mostra um pico a aproximadamente 154 *u*. Qual é a fórmula molecular dessa substância?

3.86 A vanilina, o aromatizante principal da baunilha, contém C, H e O. Quando 1,05 g dessa substância sofre combustão completa, 2,43 g de CO_2 e 0,50 g de H_2O são produzidos. Qual é a fórmula mínima da vanilina?

[3.87] Descobriu-se que um composto orgânico contém apenas C, H e Cl. Quando uma amostra de 1,50 g do composto sofreu combustão completa ao ar, 3,52 g de CO_2 foram formados. Em um experimento separado, o cloro presente em uma amostra de 1,00 g do composto foi convertido em 1,27 g de AgCl. Determine a fórmula mínima do composto.

[3.88] Um composto oxibromato, $KBrO_x$, onde *x* é desconhecido, é analisado, descobrindo que ele contém 52,92% de Br. Qual o valor de *x*?

3.89 Um elemento X forma um iodeto (XI_3) e um cloreto (XCl_3). O iodeto é convertido quantitativamente para o cloreto quando aquecido em um fluxo de cloro:

$$2XI_3 + 3Cl_2 \longrightarrow 2XCl_3 + 3I_2$$

Se 0,5000 g de XI_3 é tratado, 0,2360 g de XCl_3 é obtido. **(a)** Calcule a massa atômica do elemento X. **(b)** Identifique o elemento X.

3.90 Um método usado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) norte-americana para determinar a concentração de ozônio no ar é passar uma amostra de ar por um 'borbulhador' contendo iodeto de sódio, que remove o ozônio de acordo com a seguinte equação:

$$O_3(g) + 2NaI(aq) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + I_2(s) + 2NaOH(aq)$$

(a) Qual a quantidade de matéria de iodeto de sódio necessária para remover $3{,}8 \times 10^{-5}$ mol de O_3? **(b)** Quantos gramas de iodeto de sódio são necessários para remover 0,550 mg de O_3?

3.91 Uma indústria química usa energia elétrica para decompor soluções aquosas de NaCl para produzir Cl_2, H_2 e NaOH:

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H2(g) + Cl2(g)$$

Se a indústria produz $1{,}5 \times 10^6$ kg (1.500 toneladas) de Cl_2 por dia, faça uma estimativa das quantidades de H_2 e NaOH produzidas.

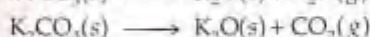
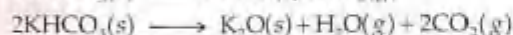
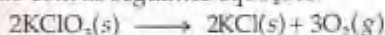
3.92 A gordura armazenada na corcunda de um camelo é fonte de energia e água. Calcule a massa de H_2O produzida pelo metabolismo de 1,0 kg de gordura, supondo que a gordura consiste inteiramente de triestearina ($C_{57}H_{110}O_6$), gordura animal típica, e supondo que, durante o metabolismo, a triestearina reage com O_2 para formar apenas CO_2 e H_2O.

3.93 Quando os hidrocarbonetos são queimados em uma quantidade limitada de ar, forma-se tanto CO quanto CO_2. Quando 0,450 g de um hidrocarboneto em particular foi queimado ao ar, 0,467 g de CO, 0,733 g de CO_2 e 0,450 g de H_2O foi formada. **(a)** Qual é a fórmula mínima do composto? **(b)** Quantos gramas de O_2 foram usados

dos na reação? **(c)** Quantos gramas seriam necessários para a combustão completa?

3.94 Uma mistura de $N_2(g)$ e $H_2(g)$ reage em um recipiente fechado para formar amônia, $NH_3(g)$. A reação pára antes que qualquer reagente tenha sido totalmente consumido. Nesse ponto, 2,0 mol de N_2, 2,0 mol de H_2 e 2,0 mol de NH_3 estão presentes. Qual a quantidade de matéria de N_2 e H_2 presente no início da reação?

[3.95] Uma mistura contendo $KClO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$ e KCl foi aquecida, produzindo os gases CO_2, O_2 e H_2O, de acordo com as seguintes equações:

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$
$$2KHCO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + H_2O(g) + 2CO_2(g)$$
$$K_2CO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + CO_2(g)$$

O KCl não reage sob essas condições de reação. Se 100,0 g da mistura produzem 1,80 g de H_2O, 13,20 g de CO_2 e 4,00 g de O_2, qual era a composição original da mistura? (Suponha uma decomposição completa.)

3.96 Quando uma mistura de 10,0 g de acetileno (C_2H_2) e 10,0 g de oxigênio (O_2) entra em combustão, são produzidos CO_2 e H_2O. **(a)** Escreva a equação química balanceada para essa reação. **(b)** Qual é o reagente limitante? **(c)** Quantos gramas de C_2H_2, O_2, CO_2 e H_2O estão presentes após o final da reação?

3.97 A aspirina ($C_9H_8O_4$) é produzida a partir do ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) e do anidrido acético ($C_4H_6O_3$):

$$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_9H_8O_4 + HC_2H_3O_2$$

(a) Qual a quantidade de ácido salicílico necessária para produzir $1,5 \times 10^2$ kg de aspirina, supondo que todo o ácido salicílico é convertido em aspirina? **(b)** Qual a quantidade de ácido salicílico necessária se apenas 80% do ácido salicílico fosse convertido em aspirina? **(c)** Qual o rendimento teórico da aspirina se 185 kg de ácido salicílico reagem com 125 kg de anidrido acético? **(d)** Se a situação descrita no item (c) produz 182 kg de aspirina, qual é o rendimento percentual?

Exercícios cumulativos

(Esses exercícios exigem habilidade dos capítulos anteriores, bem como do presente capítulo.)

3.98 Considere uma amostra de carbonato de cálcio na forma de um cubo medindo 1,25 in. em cada aresta. Se a amostra tem densidade de 2,71 g/cm^3, quantos átomos de oxigênio ela contém?

3.99 **(a)** Você recebe um cubo de prata metálica que mede 1,000 cm de aresta. A densidade da prata é 10,49 g/cm^3. Quantos átomos tem o cubo? **(b)** Como os átomos são esféricos, eles não podem ocupar todo o espaço do cubo. Os átomos de prata arranjam-se em um sólido de tal forma que 74% do volume do sólido está realmente preenchido com átomos de prata. Calcule o volume de um único átomo de prata. **(c)** Usando o volume de um átomo de prata, e a fórmula para volume de uma esfera, calcule o raio em angströms de um átomo de prata.

3.100 Se um automóvel roda 125 mi com um consumo de 19,5 mi/gal, quantos quilogramas de CO_2 são produzidos? Suponha que a gasolina é composta de octano, $C_8H_{18}(l)$, cuja densidade é 0,69 g/mL.

[3.101] Em 1865 um químico relatou que reagiu uma amostra de prata pura de peso conhecido com ácido nítrico e recuperou toda a prata como nitrato de prata puro. Descobriu-se que a relação de massa da prata para o nitrato de prata é 0,634985. Usando apenas essa reação e os valores aceitos atualmente para as massas atômicas da prata e do oxigênio, calcule a massa atômica do nitrogênio. Compare-a com o valor aceito atualmente.

[3.102] Um carvão em particular contém 2,5% de enxofre em massa. Quando esse carvão é queimado, o enxofre é convertido em gás dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre reage com óxido de cálcio para formar sulfito de cálcio. **(a)** Escreva a equação química balanceada. **(b)** Se o carvão é queimado em uma usina termelétrica que usa 2 mil toneladas de carvão por dia, qual é a produção diária de sulfito de cálcio?

[3.103] O cianeto de hidrogênio, HCN, é um gás venenoso. A dose letal é aproximadamente 300 mg de HCN por quilograma de ar, quando inalado. **(a)** Calcule a quantidade de HCN que fornece a dose letal em um pequeno laboratório medindo 12 por 15 por 8,0 ft. A densidade do ar a 26 °C é 0,00118 g/cm^3. **(b)** Se o HCN é formado pela reação de NaCN com um ácido como H_2SO_4, qual a massa de NaCN que fornece a dose letal no laboratório?

$$2NaCN(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2HCN(g)$$

(c) Forma-se HCN quando fibras sintéticas contendo Orlon® ou Acrilan® são queimadas. Acrilan® tem fórmula mínima CH_2CHCN; logo, HCN é 50,9% da fórmula em massa. Um tapete medindo 12 por 15 ft contém 30 oz de fibras Acrilan® por jarda quadrada de carpete. Se o tapete queima, uma dose letal de HCN será produzida na sala? Suponha que o rendimento de HCN a partir das fibras é 20% e que 50% do carpete é consumido.

Capítulo 4

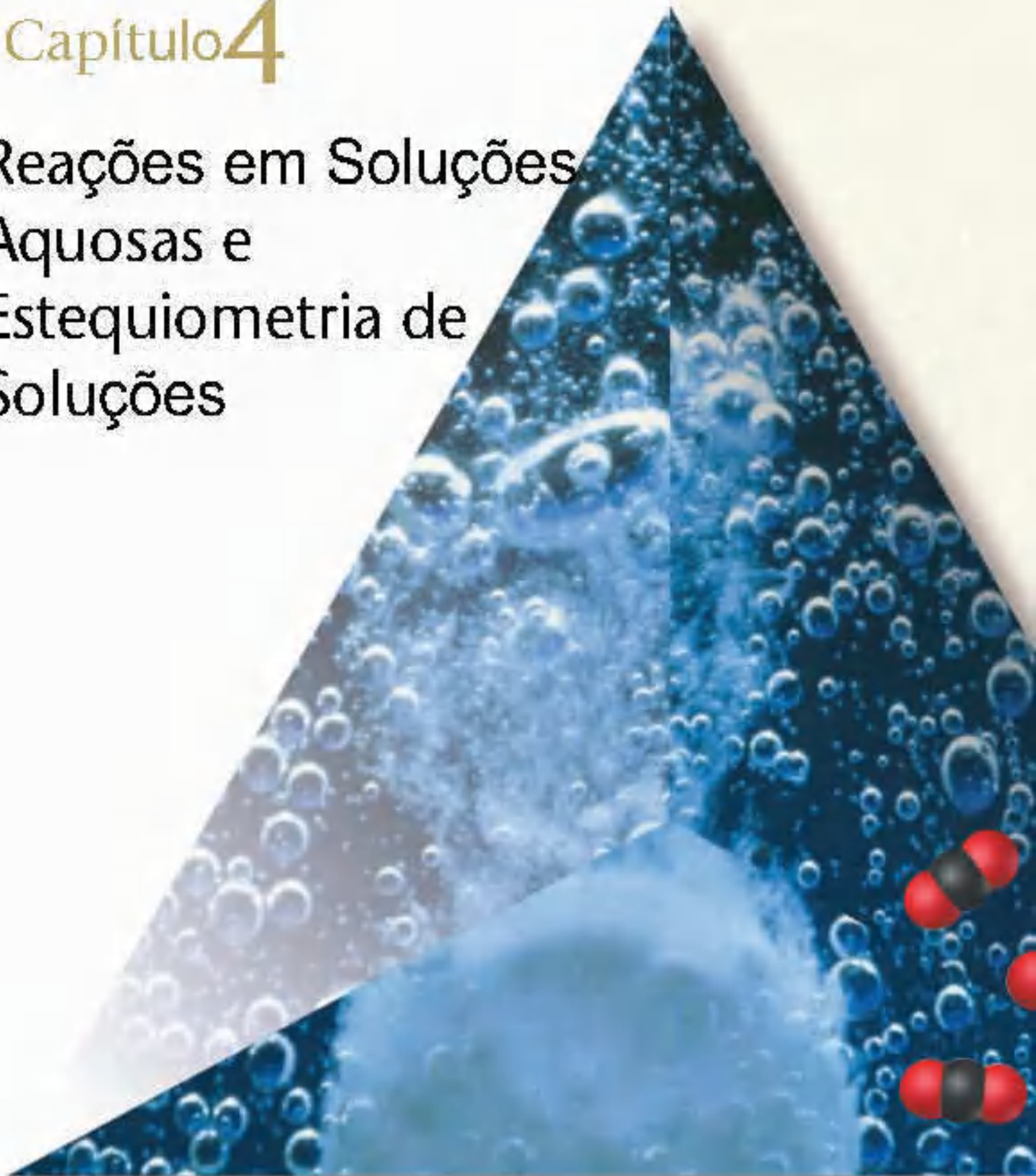
Reações em Soluções Aquosas e Estequiometria de Soluções

dade de cloreto de sódio (NaCl) é dissolvida em grande quantidade de água; por exemplo, a água é o solvente, e o cloreto de sódio, o soluto.

Figura 4.1 Quando o CO_2 se dissolve em água, a solução resultante é ligeiramente ácida. As cavernas de calcário são formadas pela ação de dissolução dessa solução ácida agindo no $CaCO_3$ do calcário.

Propriedades eletrolíticas

Imagine-se preparando duas soluções aquosas — uma dissolvendo uma colher de chá de sal de cozinha (cloreto de sódio) em uma xícara de água, e outra dissolvendo uma colher de açúcar refinado (sacarose) em uma xícara de água. Ambas as soluções são límpidas e incolores. Em que elas diferem? Uma diferença, que não é imediatamente óbvia, é a respeito de suas condutividades elétricas: a solução de sal é boa condutora de eletricidade, enquanto a solução de açúcar não é.

Pode-se determinar se uma solução conduz ou não eletricidade usando-se um dispositivo como o mostrado na Figura 4.2. Para acender a lâmpada, a corrente elétrica deve fluir entre os dois eletrodos imersos na solução. Apesar de a água por si só não ser um bom condutor de eletricidade, a presença de íons faz com que as soluções aquosas sejam bons condutores. Os íons transportam carga elétrica de um eletrodo para outro, fechando o circuito. Portanto, a condutividade das soluções de NaCl indica a presença de íons na solução, e a falta de condutividade da sacarose, a ausência de íons. Quando NaCl se dissolve em água, a solução contém íons Na^+ e Cl^-, cada um rodeado por moléculas de água. Quando a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se dissolve em água, a solução contém apenas moléculas neutras de sacarose rodeadas por moléculas de água.

MODELOS 3-D
Cloreto de sódio, Sacarose

Uma substância (como NaCl) cujas soluções aquosas contêm íons é chamada **eletrólito**. Uma substância (como $C_{12}H_{22}O_{11}$) que não forma íons em solução é chamada **não-eletrólito**. A diferença entre NaCl e $C_{12}H_{22}O_{11}$ deve-se em grande parte ao fato de o NaCl ser iônico, enquanto $C_{12}H_{22}O_{11}$ é molecular.

ANIMAÇÃO
Eletrólitos e não-eletrólitos

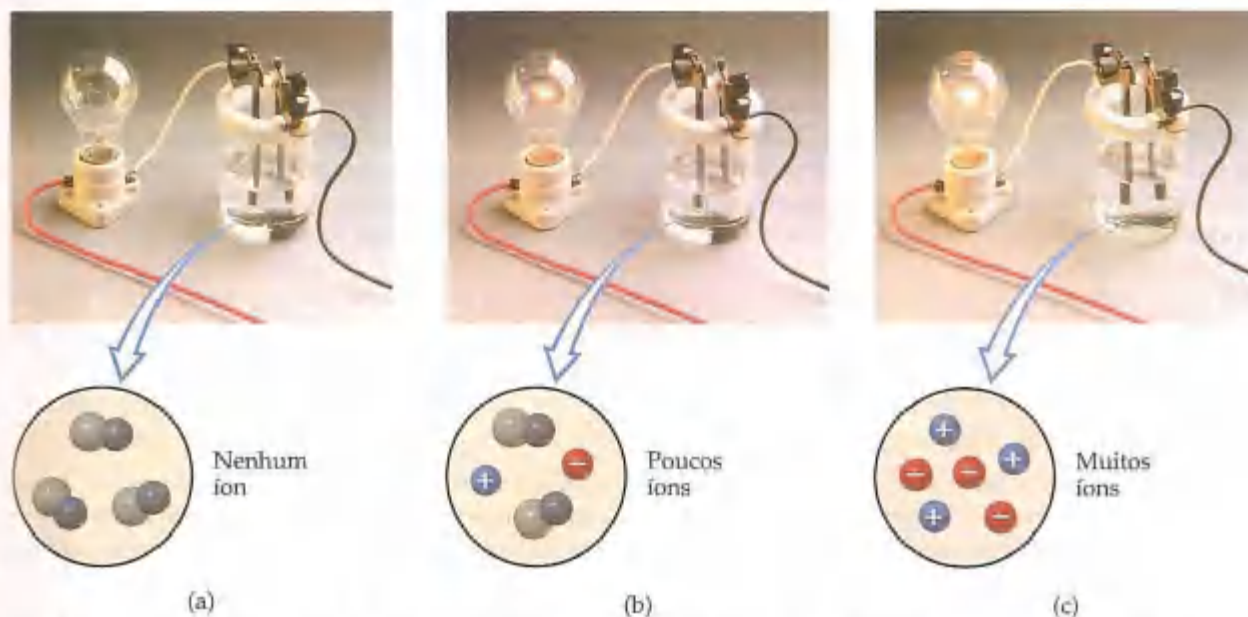



Figura 4.2 Dispositivo para detectar íons em solução. A capacidade de uma solução para conduzir eletricidade depende do número de íons que ela contém. (a) Uma solução de não-eletrólitos não contém íons e a lâmpada não acende. (b e c) Uma solução de eletrólitos contém íons que servem como transportadores de carga e fazem com que a luz acenda. Se a solução contém poucos íons, a lâmpada apresenta brilho fraco, como em (b). Se a solução contém muitos íons, a lâmpada brilha intensamente, como em (c).

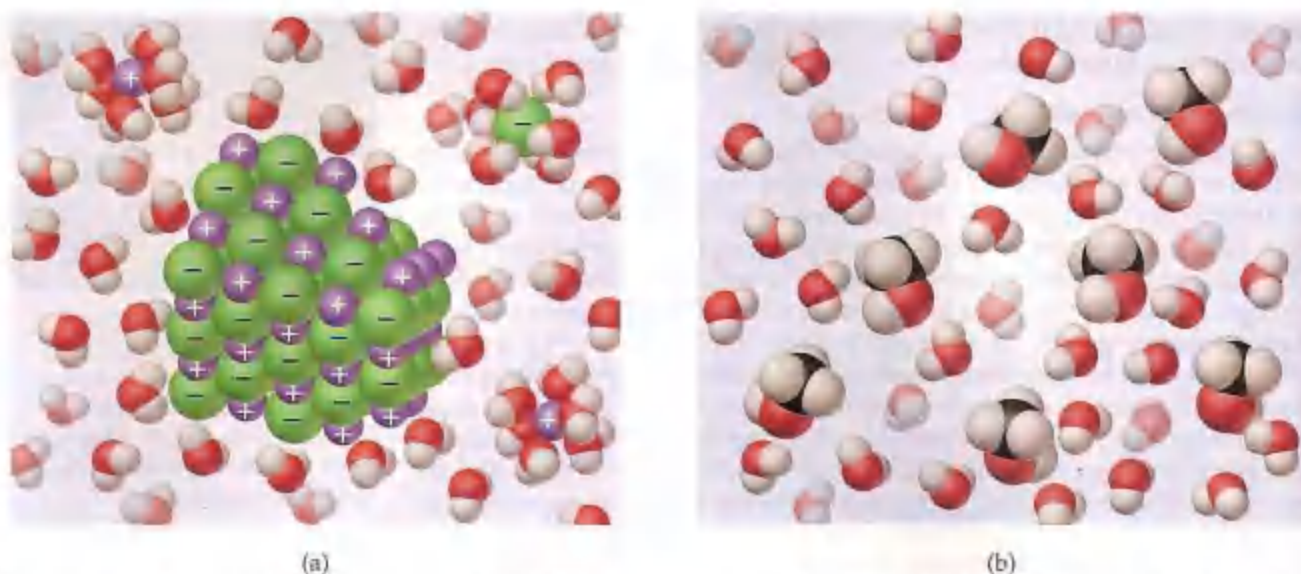



Figura 4.3 (a) Dissolução de um composto iônico. Quando um composto iônico se dissolve em água, as moléculas de H_2O separam, circulam e dispersam os íons no líquido. (b) O metanol, CH_3OH, um composto molecular, dissolve-se sem formar íons. As moléculas do metanol podem ser encontradas nas esferas pretas, que representam os átomos de carbono. Tanto no ítem (a) como no (b), as moléculas de água foram afastadas para que as partículas do soluto sejam vistas mais nitidamente.

Compostos iônicos em água

ANIMAÇÃO
Dissolução do NaCl em água

Lembre-se da Seção 2.7 e, principalmente, da Figura 2.23 — o NaCl constitui-se de um arranjo ordenado de íons Na^+ e Cl^-. Quando NaCl se dissolve em água, cada íon se separa da estrutura cristalina e se dispersa por toda a solução, como mostrado na Figura 4.3 (a). O sólido iônico dissocia-se em seus íons constituintes à medida que se dissolve.

A água é um solvente muito eficaz para compostos iônicos. Apesar de ser uma molécula eletricamente neutra, um dos lados da molécula (o átomo de O) é rico em elétrons e possui carga parcial negativa. O outro lado (os átomos de H) tem carga parcial positiva. Os íons positivos (cátions) são atraídos pelo lado negativo de H_2O, e os íons negativos (ânions) são atraídos pelo lado positivo. À medida que um composto iônico se dissolve, os íons ficam rodeados de moléculas de H_2O como mostrado na Figura 4.3 (a). Esse processo ajuda a estabilizar os íons em solução e previne que cátions e ânions se combinem novamente. Além disso, como os íons e suas camadas circundantes de moléculas de água podem se mover livremente, os íons tornam-se uniformemente dispersos por toda a solução.

Em geral podemos prever a natureza dos íons presentes em uma solução de um composto iônico a partir do nome químico da substância. Sulfato de sódio (Na_2SO_4), por exemplo, dissocia-se em íons sódio (Na^+) e íons sulfato (SO_4^{2-}). Você deve ter em mente as fórmulas e as cargas dos íons comuns (Tabelas 2.4 e 2.5) para entender as formas nas quais um composto iônico existe em solução aquosa.

Compostos moleculares em água

Quando um composto molecular se dissolve em água, a solução normalmente compõe-se de moléculas intactas dispersas pela solução. Conseqüentemente, a maioria dos compostos moleculares são não-eletrólitos. Por exemplo, uma solução de metanol (CH_3OH) em água é inteira de moléculas de CH_3OH dispersas por toda a água [Figura 4.3 (b)].

Entretanto, existem algumas substâncias moleculares cujas soluções aquosas contêm íons. A mais importante destas são os ácidos. Por exemplo, quando HCl(*g*) se dissolve em água para formar ácido clorídrico, HCl(*aq*), ele ioniza-se ou separa-se em íons $H^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$.

Eletrólitos fortes e fracos

FILME
Eletrólitos fortes e fracos

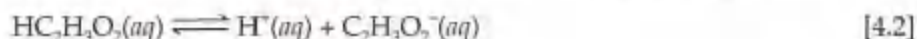
Há duas categorias de eletrólitos, fortes e fracos, que diferem na extensão de condução de eletricidade. Os **eletrólitos fortes** são os solutos que existem em solução totalmente ou quase total como íons. Essencialmente todos os compostos iônicos solúveis (como NaCl) e alguns compostos moleculares (como

HCl) são eletrólitos fortes. Os **eletrólitos fracos** são os solutos que existem em solução, na maioria das vezes, na forma de moléculas com apenas uma pequena fração na forma de íons. Por exemplo, em uma solução de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) a maioria do soluto está presente como moléculas de $HC_2H_3O_2$. Apenas uma pequena fração de $HC_2H_3O_2$ está presente como íons $H^+(aq)$ e $C_2H_3O_2^-(aq)$.

MODELOS 3-D
HCl, Ácido acético

Devemos ter muito cuidado para não confundir a extensão na qual um eletrólito se dissolve com sua classificação como forte ou fraco. Por exemplo, $HC_2H_3O_2$ é extremamente solúvel em água, mas é um eletrólito fraco. O $Ba(OH)_2$, por outro lado, não é muito solúvel, mas a quantidade de substância que se dissolve dissocia-se quase completamente, portanto o $Ba(OH)_2$ é um eletrólito forte.

Quando um eletrólito fraco, como o ácido acético, ioniza-se em solução, escrevemos a reação da seguinte maneira:

$$HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq) \qquad [4.2]$$

A seta dupla significa que a reação pode ocorrer em ambos os sentidos. Em determinado momento, algumas moléculas de $HC_2H_3O_2$ são ionizadas para formar H^+ e $C_2H_3O_2^-$. Ao mesmo tempo, os íons H^+ e $C_2H_3O_2^-$ combinam-se novamente para formar $HC_2H_3O_2$. O balanço entre esses processos opostos determina os números relativos de íons e moléculas neutras. Ele também produz um estado de **equilíbrio químico** que varia de um eletrólito fraco para outro. O equilíbrio químico é extremamente importante e dedicaremos os capítulos 15 a 17 para examiná-lo em detalhes.

Os químicos usam a seta dupla para representar a ionização de eletrólitos fracos e uma seta única para ionização de eletrólitos fortes. Uma vez que o HCl é um eletrólito forte, escrevemos a equação para a ionização do HCl como segue:

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad [4.3]$$

A seta única indica que os íons H^+ e Cl^- não têm tendência de se combinar novamente em água para formar moléculas de HCl.

Nas seções posteriores começamos a olhar com mais detalhes como podemos usar a composição de um composto para prever se ele é um eletrólito forte, se é fraco ou um não-eletrólito. Para o momento, é importante lembrar apenas que *compostos iônicos solúveis são eletrólitos fortes*. Identificamos os compostos iônicos como sendo os constituídos de metais e não-metais (como NaCl, $FeSO_4$ e $Al(NO_3)_3$), ou compostos contendo o íon amônio, NH_4^+ (como NH_4Br e $(NH_4)_2CO_3$).

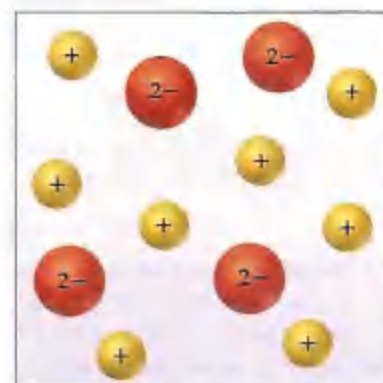
COMO FAZER 4.1

O diagrama à direita representa uma solução de um dos seguintes compostos: $MgCl_2$, KCl ou K_2SO_4. Qual solução é mais bem representada pelo diagrama?

Solução O diagrama mostra duas vezes mais cátions que ânions, consistente com a fórmula K_2SO_4.

PRATIQUE

Se você tivesse que desenhar um diagrama (como o mostrado à direita) representando as soluções aquosas de cada um dos seguintes compostos iônicos, quantos ânions você mostraria se o diagrama tivesse seis cátions? **(a)** $NiSO_4$; **(b)** $Ca(NO_3)_2$; **(c)** Na_3PO_4; **(d)** $Al_2(SO_4)_3$.

Respostas: **(a)** 6; **(b)** 12; **(c)** 2; **(d)** 9.

4.2 Reações de precipitação

A Figura 4.4 mostra duas soluções límpidas sendo misturadas, uma contendo nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e a outra, iodeto de potássio (KI). A reação entre esses dois solutos dá origem a um produto amarelo insolúvel. As reações que resultam na formação de um produto insolúvel são conhecidas como **reações de precipitação**. Um **precipitado** é um sólido insolúvel formado por uma reação em solução. Na Figura 4.4 o precipitado é iodeto de chumbo (PbI_2), um composto que tem solubilidade muito baixa em água:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2KI(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(aq) \qquad [4.4]$$

$2\ KI(aq)$ $Pb(NO_3)_2(aq)$ $PbI_2(s) + 2KNO_3(aq)$

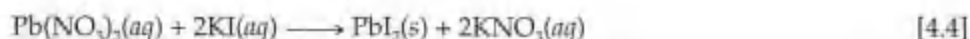
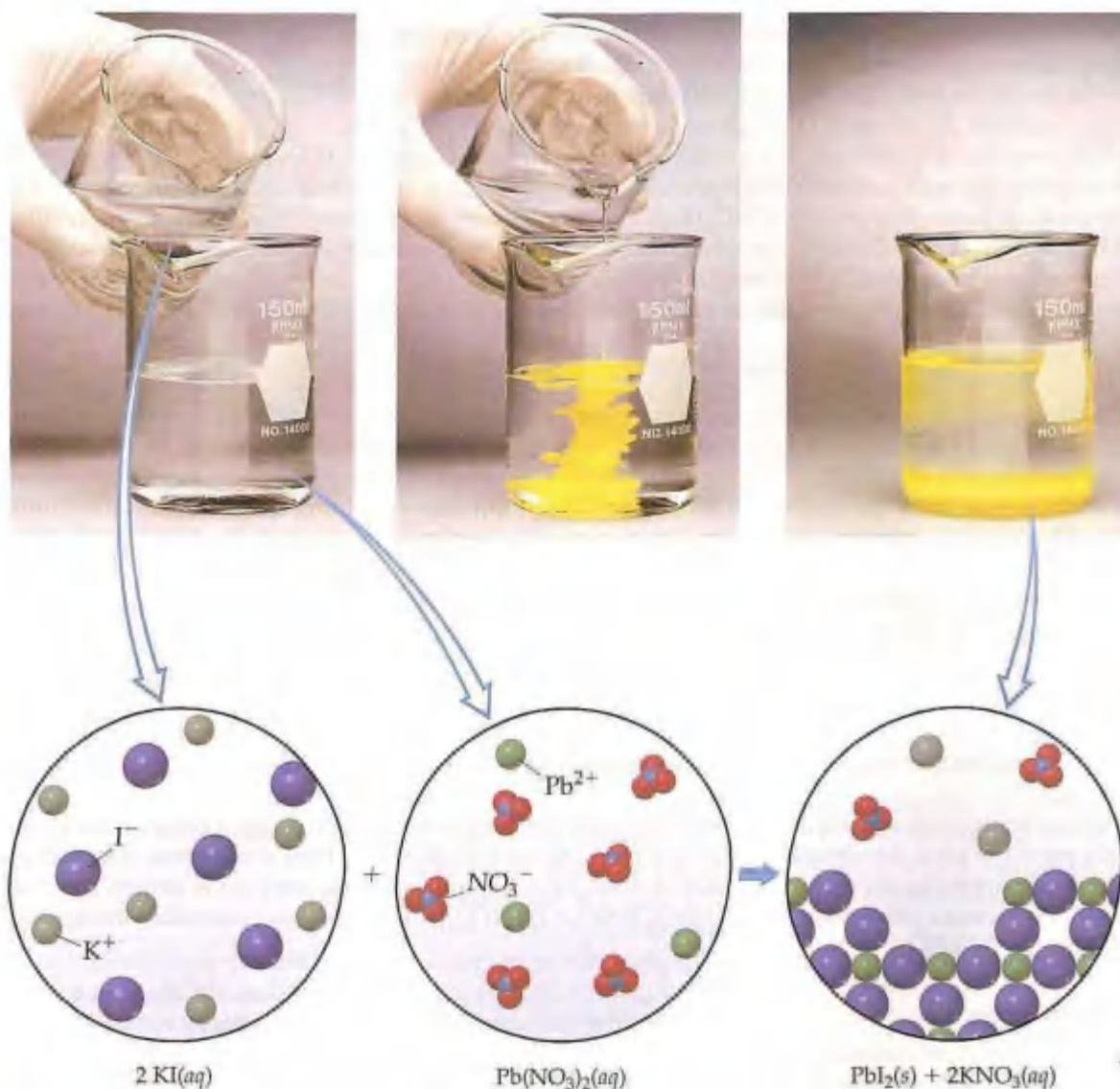



Figura 4.4 A adição de uma solução incolor de iodeto de potássio (KI) a uma solução incolor de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) produz um precipitado amarelo de iodeto de chumbo (PbI_2) que se assenta lentamente no fundo do béquer.

O outro produto dessa reação, nitrato de potássio, permanece em solução. As reações de precipitação ocorrem quando *certos pares de íons de cargas contrárias se atraem tão fortemente que formam um sólido iônico insolúvel.* Para determinar se certas combinações de íons formam compostos insolúveis, devemos levar em conta algumas diretrizes ou regras que dizem respeito às solubilidades de compostos iônicos comuns.

FILME
Reações de precipitação

Regras de solubilidades para compostos iônicos

Solubilidade de uma substância é a quantidade dessa substância que pode ser dissolvida em certas quantidade de solvente. Apenas $1{,}2 \times 10^{-3}$ mol de PbI_2 dissolve-se em um litro de água a 25 °C. Em nossos estudos, qualquer substância com solubilidade menor que 0,01 mol/L será considerada *insolúvel.* Nesses casos, a atração entre os íons de cargas contrárias no sólido é muito grande para a molécula de água separá-los por uma extensão considerável, e a substância permanece não dissolvida na totalidade.

Infelizmente não existem regras baseadas em propriedades físicas simples tais como cargas iônicas para nos guiar na determinação de um composto iônico em particular ser solúvel ou não. Entretanto, observações experimentais têm nos levado a regras para previsão da solubilidade de compostos iônicos. Por exemplo, os experimentos mostram que todos os compostos iônicos comuns que contêm o ânion nitrato, NO_3^-, são solúveis em água.

A Tabela 4.1 resume as regras de solubilidade para compostos iônicos comuns. Ela está organizada de acordo com o ânion no composto, mas revela muitos princípios importantes sobre cátions. Observe que *todos os compostos iônicos comuns de íons de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica) e de íons amônio (NH_4^+) são solúveis em água.*

TABELA 4.1 Regras de solubilidade em água para compostos iônicos comuns

Compostos iônicos solúveis		Exceções importantes
Compostos contendo	NO_3^-	Nenhuma
	$C_2H_3O_2^-$	Nenhuma
	Cl^-	Compostos de Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	Br^-	Compostos de Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	I^-	Compostos de Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Compostos de Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Compostos iônicos insolúveis		**Exceções importantes**
Compostos contendo	S^{2-}	Compostos de NH_4^+ dos cátions de metais alcalinos e Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Compostos de NH_4^+ e dos cátions de metais alcalinos
	PO_4^{3-}	Compostos de NH_4^+ e dos cátions de metais alcalinos
	OH^-	Compostos dos cátions de metais alcalinos e Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}

COMO FAZER 4.2

Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: **(a)** carbonato de sódio (Na_2CO_3); **(b)** sulfato de chumbo ($PbSO_4$).

Solução

Análise: dados os nomes e fórmulas de dois compostos iônicos, pede-se determinar se eles serão solúveis ou insolúveis em água.

Planejamento: podemos usar a Tabela 4.1 para responder à pergunta, mas precisamos prestar atenção nos ânions de cada composto porque a tabela é organizada por ânions.

Resolução: **(a)** De acordo com a Tabela 4.1, a maioria dos carbonatos é insolúvel, mas carbonatos de cátions de metais alcalinos (como o íon sódio) são uma exceção à regra; portanto, são solúveis. Na_2CO_3 é solúvel em água.

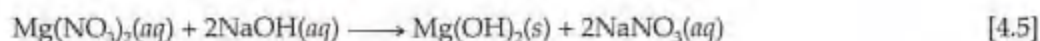
(b) A Tabela 4.1 indica que apesar de a maioria dos sulfatos ser solúvel, o sulfato de Pb^{2+} é uma exceção. $PbSO_4$ é insolúvel em água.

PRATIQUE

Classifique os seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: **(a)** hidróxido de cobalto(II); **(b)** nitrato de bário; **(c)** fosfato de amônio.

Resposta: **(a)** insolúvel; **(b)** solúvel; **(c)** solúvel.

Para determinar se um precipitado é formado quando misturamos soluções aquosas de dois eletrólitos fortes, devemos (1) observar os íons presentes nos reagentes, (2) considerar as possíveis combinações de cátions e ânions e (3) usar a Tabela 4.1 para determinar se alguma dessas combinações é insolúvel. Por exemplo, se formará um precipitado quando soluções de $Mg(NO_3)_2$ e NaOH são misturadas? Como tanto o $Mg(NO_3)_2$ quanto o NaOH são compostos iônicos solúveis, ambos são eletrólitos fortes. A mistura de $Mg(NO_3)_2(aq)$ e de $NaOH(aq)$ primeiro produz uma solução contendo os íons Mg^{2+}, NO_3^-, Na^+ e OH^-. Algum dos cátions vai interagir com algum dos ânions para formar um composto insolúvel? Além dos reagentes, as outras possibilidades de interação são Mg^{2+} com OH^- e Na^+ com NO_3^-. Pela Tabela 4.1 vemos que $Mg(OH)_2$ é insolúvel e formará um precipitado; entretanto, $NaNO_3$ é solúvel, logo Na^+ e NO_3^- permanecerão em solução. A equação balanceada para a reação de precipitação é:

$$Mg(NO_3)_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2NaNO_3(aq) \quad [4.5]$$

Reações de dupla troca (metáteses)[1]

Observe na Equação 4.5 que os cátions nos dois reagentes trocam ânions — o Mg^{2+} termina com o OH^- e o Na^+ termina com o NO_3^-. As fórmulas químicas dos produtos são baseadas nas cargas dos íons — são necessários dois íons OH^- para produzir um composto neutro com o Mg^{2+} e um NO_3^- para produzir um composto neutro com o Na^+. (Seção 2.7) A equação só pode ser balanceada depois da determinação das fórmulas químicas dos produtos.

As reações nas quais íons positivos e negativos parecem trocar contra-íons obedecem à seguinte equação geral:

$$AX + BY \longrightarrow AY + BX \qquad [4.6]$$

Exemplo:

$$AgNO_3(aq) + KCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + KNO_3(aq)$$

Tais reações são conhecidas como **reações de dupla troca**, ou **reações de metátese**. Reações de precipitação obedecem a esse padrão, bem como muitas reações ácido–base, como veremos na Seção 4.3.

COMO FAZER 4.3

(a) Determine qual o precipitado que se forma quando as soluções de $BaCl_2$ e K_2SO_4 são misturadas. **(b)** Escreva a equação química balanceada para a reação.

Solução

Análise: dados dois reagentes iônicos, pede-se determinar o produto insolúvel que eles formam.

Planejamento: precisamos anotar os íons presentes nos reagentes e trocar os ânions entre os dois cátions. Depois de escritas as fórmulas químicas para esses produtos, podemos usar a Tabela 4.1 para determinar qual é insolúvel em água. Conhecer os produtos também nos permite escrever a equação balanceada para a reação.

Resolução: **(a)** Os reagentes contêm os íons Ba^{2+}, Cl^-, K^+ e SO_4^{2-}. Se trocamos os ânions teremos $BaSO_4$ e KCl. De acordo com a Tabela 4.1, a maioria dos compostos de SO_4^{2-} é solúvel, mas a de Ba^{2+} não é. Logo, $BaSO_4$ é insolúvel e precipitará da solução. O KCl, ao contrário, é solúvel.

(b) Do item (a) sabemos as fórmulas químicas dos produtos, $BaSO_4$ e KCl. A equação balanceada mostrando as fases é

$$BaCl_2(aq) + K_2SO_4(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2KCl(aq)$$

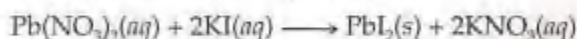
PRATIQUE

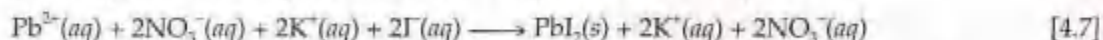
(a) Qual o composto que precipita quando as soluções de $Fe_2(SO_4)_3$ e LiOH são misturadas? **(b)** Escreva uma equação balanceada para a reação. **(c)** Misturando as soluções de $Ba(NO_3)_2$ e KOH, haverá formação de precipitado?

Respostas: **(a)** $Fe(OH)_3$; **(b)** $Fe_2(SO_4)_3(aq) + 6LiOH(aq) \longrightarrow 2Fe(OH)_3(s) + 3Li_2SO_4(aq)$; **(c)** não (ambos os produtos possíveis são solúveis em água).

Equações iônicas

Ao escrever equações químicas para reações em solução aquosa, é útil indicar explicitamente se as substâncias dissolvidas estão presentes na maior parte como íons ou como moléculas. Vamos considerar a reação de precipitação entre $Pb(NO_3)_2$ e 2KI, mostrada anteriormente na Figura 4.4:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2KI(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(aq)$$

Uma equação escrita dessa forma, mostrando as fórmulas químicas completas dos reagentes e produtos, é chamada **equação molecular** porque mostra as fórmulas químicas dos reagentes e produtos sem indicar seu caráter iônico. Como $Pb(NO_3)_2$, KI e KNO_3 são todos compostos iônicos solúveis e, portanto, eletrólitos fortes, podemos escrever a equação química para indicar explicitamente os íons que estão em solução:

$$Pb^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2K^+(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2K^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \qquad [4.7]$$

Uma equação escrita dessa forma, com todos os eletrólitos fortes solúveis mostrados como íons, é conhecida como **equação iônica completa**.

Observe que os $K^+(aq)$ e $NO_3^-(aq)$ aparecem dos dois lados da Equação 4.7. Os íons que aparecem em formas idênticas, juntos tanto dos reagentes quanto dos produtos de uma reação iônica completa, são chamados **íons espectadores**. Eles estão presentes, mas não têm papel direto na reação. Quando os íons espectadores são omitidos na equação (eles cancelam-se como grandezas algébricas), dizemos que temos a **equação iônica simplificada**:

$$Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s) \qquad [4.8]$$

1 Palavra de origem grega que significa 'troca'.

Uma equação iônica simplificada inclui apenas os íons e moléculas envolvidos diretamente na reação. A carga na reação é conservada; logo, a soma das cargas dos íons deve ser a mesma em ambos os lados de uma equação iônica simplificada e balanceada. Nesse caso, somando a carga 2+ do cátion com as duas cargas 1– dos ânions, obtemos zero, a carga do produto eletricamente neutro. *Se todos os íons em uma equação iônica completa são espectadores, não ocorre reação.*

As equações iônicas simplificadas são muito utilizadas para ilustrar as similaridades entre um grande número de reações envolvendo eletrólitos. Por exemplo, a Equação 4.8 expressa a característica essencial de uma reação de precipitação entre quaisquer eletrólitos fortes contendo Pb^{2+} e I^-: os íons $Pb^{2+}(aq)$ e $I^-(aq)$ combinam-se para formar um precipitado de PbI_2. Portanto, uma equação iônica simplificada demonstra que mais de um conjunto de reagentes pode levar à mesma reação simplificada. A equação completa, porém, identifica os reagentes reais que participam da reação.

As equações iônicas simplificadas também indicam que o comportamento de uma solução de eletrólito depende dos vários tipos de íons que ela contém. Soluções aquosas de KI e MgI_2, por exemplo, compartilham várias similaridades químicas porque ambas contêm íons I^-. Cada espécie de íon tem suas próprias características que diferem muito das dos átomos que lhe deram origem.

Os seguintes passos resumem o procedimento para escrever equações iônicas simplificadas:

1. Escreva a equação molecular balanceada para a reação.
2. Reescreva a equação para mostrar os íons que se formam em solução quando cada eletrólito forte solúvel se dissocia ou se ioniza nos seus íons constituintes. *Apenas eletrólitos fortes dissolvidos em solução aquosa são escritos na forma iônica.*
3. Identifique e cancele os íons espectadores.

COMO FAZER 4.4

Escreva a equação iônica simplificada para a reação de precipitação que ocorre quando as soluções de cloreto de cálcio e carbonato de sódio são misturadas.

Solução

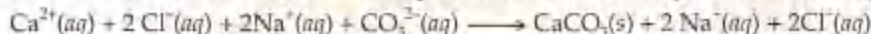
Análise: objetivo é escrever uma equação iônica simplificada para uma reação de precipitação, dados os nomes dos reagentes presentes na solução.

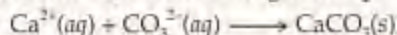
Planejamento: precisamos primeiro escrever as fórmulas químicas dos reagentes e produtos para determinar quais são os produtos insolúveis. Escrevemos e balanceamos a equação molecular. Em seguida, escrevemos cada eletrólito forte solúvel como íons separados para obter a equação iônica completa. Finalmente, eliminamos os íons espectadores para obter a equação iônica simplificada.

Resolução: o cloreto de cálcio é composto de íons cálcio, Ca^{2+}, e íons cloreto, Cl^-; conseqüentemente uma solução aquosa da substância é $CaCl_2(aq)$. O carbonato de cálcio é composto de íons Na^+ e íons CO_3^{2-}; portanto uma solução do composto é $Na_2CO_3(aq)$. Nas equações moleculares de reações de precipitação, ânions e cátions parecem trocar de contra-íons. Assim, colocamos Ca^{2+} e CO_3^{2-} juntos para dar $CaCO_3$, e Na^+ e Cl^- juntos para dar NaCl. De acordo com as regras de solubilidade na Tabela 4.1, $CaCO_3$ é insolúvel e NaCl, solúvel. A equação balanceada é

$$CaCl_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2NaCl(aq)$$

Em uma equação iônica completa, *apenas* os eletrólitos fortes solúveis (como compostos iônicos solúveis) são escritos como íons separados. Como a designação (*aq*) lembra-nos, $CaCl_2$, Na_2CO_3 e NaCl estão todos dissolvidos em solução. Além disso, são eletrólitos fortes. $CaCO_3$ é um composto iônico, mas não é solúvel. Não escrevemos a fórmula de nenhum composto insolúvel na forma de seus íons componentes. Portanto, a equação iônica completa é

$$Ca^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) + 2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,Na^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

Cl^- e Na^+ são íons espectadores. Cancelando-os, obtemos a seguinte equação iônica simplificada:

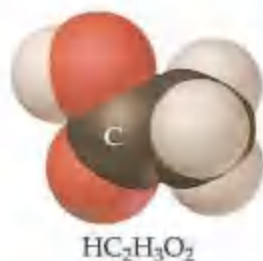
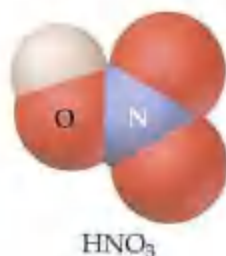
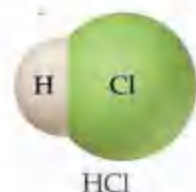
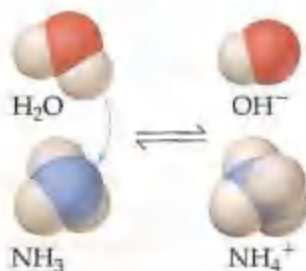
$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

Conferência: podemos conferir o resultado vendo se tanto os elementos quanto a carga elétrica estão balanceados. Cada lado tem 1 Ca, 1 C e 3 O, e a carga líquida em cada lado é igual a 0.

Comentário: se nenhum dos íons em uma equação é removido da solução ou modificado de algum modo, todos serão íons espectadores e a reação não ocorrerá.

PRATIQUE

Escreva a equação iônica balanceada para a reação de precipitação que ocorre quando as soluções aquosas de nitrato de prata e fosfato de potássio são misturadas.

Resposta: $3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ag_3PO_4(s)$

Figura 4.5 Alguns ácidos (esquerda) e bases (direita) comuns encontrados em produtos domésticos.

4.3 Reações ácido–base

Muitos ácidos e bases são substâncias industriais e domésticas (Figura 4.5), alguns deles importantes componentes dos líquidos biológicos. O ácido clorídrico, por exemplo, é não só um importante produto químico industrial, mas também o principal constituinte do suco gástrico do estômago. Os ácidos e bases são eletrólitos comuns.

Ácidos

Ácidos são substâncias que se ionizam em soluções aquosas para formar íons hidrogênio, aumentando a concentração de íons $H^+(aq)$. Uma vez que o átomo de hidrogênio possui apenas um elétron, H^+ é simplesmente um próton. Portanto, os ácidos são comumente chamados doadores de prótons. Os modelos moleculares de três ácidos comuns, HCl, HNO_3 e $HC_2H_3O_2$, estão mostrados na margem.

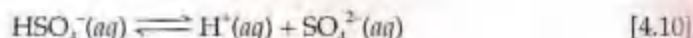
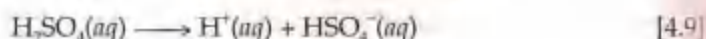
HCl

HNO_3

$HC_2H_3O_2$

As moléculas de diferentes ácidos podem ser ionizadas, produzindo diferentes números de íons H^+. Tanto HCl como HNO_3 são ácidos *monopróticos*, os quais produzem um H^+ por molécula de ácido. O ácido sulfúrico, H_2SO_4, é um ácido *diprótico*, o que produz dois H^+ por molécula de ácido. A ionização do H_2SO_4 e outros ácidos dipróticos acontecem em duas etapas:

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \quad [4.9]$$

$$HSO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad [4.10]$$

Apesar de H_2SO_4 ser um eletrólito forte, apenas a primeira ionização é completa. Portanto, soluções aquosas de ácido sulfúrico contêm uma mistura de $H^+(aq)$, $HSO_4^-(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$.

Bases

Bases são substâncias que aceitam (reagem com) íons H^+. Elas produzem íons hidróxido (OH^-) quando dissolvidos em água. Compostos iônicos de hidróxidos, como NaOH, KOH e $Ca(OH)_2$, estão entre as bases mais comuns. Quando dissolvidos em água, dissociam-se em seus íons componentes, introduzindo íons OH^- na solução.

Compostos que não contêm íons OH^- podem também ser bases. Por exemplo, a amônia (NH_3) é uma base comum. Quando adicionada à água, aceita um íon H^+ da molécula de água e, conseqüentemente, produz um íon OH^- (Figura 4.6):

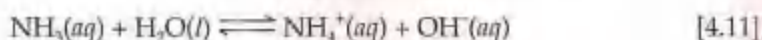
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad [4.11]$$

Como apenas uma pequena fração de NH_3 (aproximadamente 1%) forma íons NH_4^+ e OH^-, a amônia é um eletrólito fraco.

Figura 4.6 Uma molécula de H_2O age como doadora de próton (ácido), e NH_3, como receptor de prótons (base). Apenas uma parte do NH_3 reage com H_2O; NH_3 é um eletrólito fraco.

Ácidos e bases fortes e fracos

Os ácidos e bases que são eletrólitos fortes (completamente ionizados em solução) são chamados **ácidos fortes** e **bases fortes**. Os que são eletrólitos fracos (parcialmente ionizados) são chamados **ácidos fracos** e **bases fracas**. Os ácidos fortes são mais reativos do que os fracos quando a reatividade depende tão-somente da concentração de $H^+(aq)$. Entretanto, a reatividade de um ácido pode depender tanto do ânion quanto do $H^+(aq)$. Por exemplo, ácido fluorídrico (HF) é um ácido fraco (apenas parcialmente ionizado em solução aquosa), mas é muito reativo e ataca vigorosamente muitas substâncias, inclusive o vidro. Essa reatividade deve-se à ação combinada de $H^+(aq)$ e $F^-(aq)$.

A Tabela 4.2 relaciona os ácidos e bases fortes mais comuns. Você deve memorizá-los. À medida que examinar a tabela, observe primeiro que alguns dos ácidos mais comuns, como por exemplo HCl, HNO_3 e H_2SO_4, são fortes.

Em segundo lugar, três dos ácidos mais fortes resultam da combinação de um átomo de hidrogênio e um átomo de halogênio. (Entretanto, HF é um ácido fraco.) Em terceiro, a lista de ácidos fortes é muito pequena. A maioria dos ácidos é fraca. Em quarto lugar, as únicas bases fortes comuns são os hidróxidos de Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ e Cs^+ (os metais alcalinos, grupo 1A) e os hidróxidos de Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+} (os metais alcalinos terrosos mais pesados, grupo 2A). Esses são os hidróxidos metálicos solúveis mais comuns. A maioria dos outros hidróxidos metálicos é insolúvel em água. A base fraca mais comum é NH_3, que reage com água para formar íons OH^- (Equação 4.11).

TABELA 4.2 Ácidos e bases fortes comuns

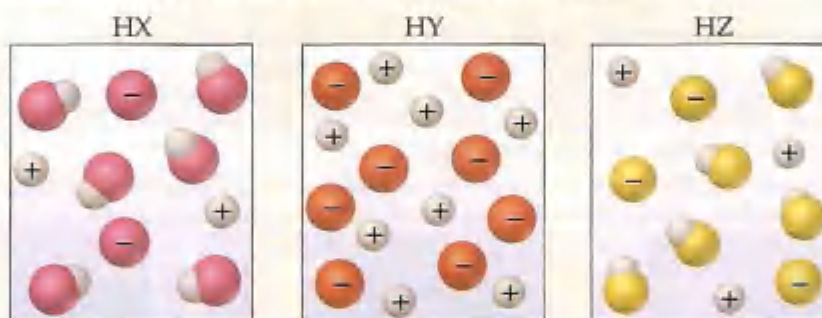
Ácidos fortes	Bases fortes
Clorídrico, HCl	Hidróxidos dos metais do grupo 1A (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH)
Bromídrico, HBr	Hidróxidos dos metais mais pesados do grupo 2A ($Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$)
Iodídrico, HI	
Clórico, $HClO_3$	
Perclórico, $HClO_4$	
Nítrico, HNO_3	
Sulfúrico, H_2SO_4	

COMO FAZER 4.5

Os seguintes diagramas representam soluções aquosas de três ácidos (HX, HY e HZ) com as moléculas de água omitidas por questões de clareza. Coloque-os em ordem decrescente de força ácida.

HX

HY

HZ

Solução O ácido mais forte é o que apresenta mais íons H^+ e menos moléculas de ácido não dissociadas em solução. Naturalmente, a ordem é HY > HZ > HX. HY é um ácido forte porque está totalmente ionizado (não existem moléculas de HY em solução), enquanto os outros, HX e HY, são ácidos fracos, cujas soluções consistem de uma mistura de moléculas e íons.

PRATIQUE

Imagine um diagrama mostrando dez íons Na^+ e dez íons OH^-. Se essa solução fosse misturada com a de HY mostrada na figura acima, como seria o diagrama que representa a solução depois de uma possível reação? (Os íons H^+ reagirão com os íons OH^- para formar H_2O.)

Resposta: o diagrama final mostrará dez íons Na^+, dois íons OH^-, oito íons Y^- e oito moléculas de H_2O.

Identificando eletrólitos fortes e fracos

ATIVIDADE
Ácidos fortes

Se lembrarmos dos ácidos e bases fortes comuns (Tabela 4.2) e também de que NH_3 é uma base fraca, podemos fazer previsões razoáveis sobre o comportamento eletrolítico de um grande número de substâncias solúveis em água. A Tabela 4.3 resume nossas observações sobre eletrólitos. Para classificar uma substância solúvel como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito, basta olhar a primeira coluna da tabela de cima para baixo e, depois, a linha correspondente. Primeiro nos perguntamos se a substância é iônica ou molecular. Se for iônica, é um eletrólito forte. Se for molecular, perguntamos se é um ácido. Se é um ácido, confiamos na lista memorizada da Tabela 4.2 para determinar se é um eletrólito forte ou fraco. Se um ácido não está relacionado na Tabela 4.2, provavelmente é um eletrólito fraco. Por exemplo, H_3PO_4, H_2SO_3 e $HC_2H_3O_2$ não estão

relacionados na Tabela 4.2 e são ácidos fracos. NH_3 é a única base fraca que abordaremos neste capítulo. (Existem compostos chamados aminas que são relacionados com NH_3 e também são bases moleculares, mas não serão abordados antes do Capítulo 16.) Finalmente, qualquer substância molecular que encontrarmos, neste capítulo, que não seja ácido ou NH_3 fatalmente será um não-eletrólito.

TABELA 4.3 Resumo do comportamento eletrolítico de compostos iônicos solúveis e moleculares comuns

	Eletrólito forte	Eletrólito fraco	Não-eletrólito
Iônico	Todos	Nenhum	Nenhum
Molecular	Ácidos fortes	Ácidos fracos (H...)	
	(ver Tabela 4.2)	Bases fracas (NH_3)	Todos os outros compostos

COMO FAZER 4.6

Classifique cada uma das seguintes substâncias dissolvidas como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito: $CaCl_2$, HNO_3, C_2H_5OH (etanol), $HCHO_2$ (ácido fórmico) e KOH.

Solução

Análise: dadas várias fórmulas químicas, pede-se classificar cada uma das substâncias como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito.

Planejamento: o caminho que escolhemos está detalhado na Tabela 4.3. Podemos determinar se uma substância é iônica ou molecular baseados em sua composição. Como vimos na Seção 2.7, a maior parte dos compostos iônicos que encontramos no texto é constituída tanto de metal como de não-metal, enquanto a maioria dos compostos moleculares é constituída apenas por não-metais.

Resolução: dois compostos se encaixam nesse critério para compostos iônicos: $CaCl_2$ e KOH. Ambos são eletrólitos fortes. Os três compostos restantes são moleculares. Dois, HNO_3 e $HCHO_2$, são ácidos. O ácido nítrico, HNO_3, é um ácido forte comum (eletrólito forte), como mostrado na Tabela 4.2. Como a maioria dos ácidos é fraca, a melhor suposição seria de que $HCHO_2$ é um ácido fraco (eletrólito fraco). Isso está correto. O composto molecular que resta, C_2H_5OH, não é ácido nem base; portanto, é não-eletrólito.

Comentário: apesar de C_2H_5OH ter um grupo OH, ele não é um hidróxido metálico; logo, não é uma base. É, mais acertadamente, membro de uma classe de compostos orgânicos que têm ligações C—OH conhecida como alcoóis (Seção 2.9).

PRATIQUE

Considere as soluções nas quais 0,1 mol de cada um dos seguintes compostos é dissolvido em 1 L de água: $Ca(NO_3)_2$ (nitrato de cálcio), $C_6H_{12}O_6$ (glicose), $NaC_2H_3O_2$ (acetato de sódio) e $HC_2H_3O_2$ (ácido acético). Coloque as soluções em ordem crescente de condutividade elétrica, baseado no princípio de que quanto maior o número de íons em solução maior a condutividade.

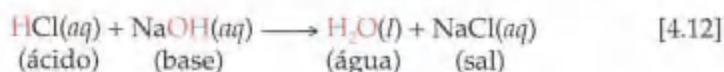
Resposta: $C_6H_{12}O_6$ (não-eletrólito) < $HC_2H_3O_2$ (eletrólito fraco, existindo principalmente na forma de moléculas com poucos íons) < $NaC_2H_3O_2$ (eletrólito forte que fornece dois íons, Na^+ e $C_2H_3O_2^-$) < $Ca(NO_3)_2$ (eletrólito forte que fornece três íons, Ca^{2+} e $2NO_3^-$)

Reações de neutralização e sais

As soluções de ácidos e bases têm propriedades muito diferentes. Os ácidos têm sabor azedo, enquanto as bases, sabor amargo[2]. Os ácidos podem mudar a cor de certos corantes de maneira peculiar, diferentemente do efeito de uma base (Figura 4.7). O corante conhecido como tornassol, por exemplo, muda de azul para vermelho na presença de um ácido, e de vermelho para azul na presença de uma base. Além disso, soluções ácidas e básicas diferem nas propriedades químicas em vários aspectos, que exploraremos neste e em capítulos posteriores.

Quando uma solução de um ácido e a de uma base são misturadas, ocorre uma **reação de neutralização**. Os produtos da reação não têm características de soluções ácidas nem de soluções básicas. Por exemplo, quando o ácido clorídrico é misturado a uma solução de hidróxido de sódio, a seguinte reação ocorre:

2 Provar soluções químicas não é uma boa prática. Entretanto, todos nós já experimentamos ácidos, como por exemplo ácido ascórbico (vitamina C), ácido acetilsalicílico (aspirina), e ácido cítrico (em frutas cítricas), e estamos acostumados com seu sabor azedo característico. Sabões, que são básicos, têm o sabor amargo característico das soluções de base.

$$\underset{\text{(ácido)}}{HCl(aq)} + \underset{\text{(base)}}{NaOH(aq)} \longrightarrow \underset{\text{(água)}}{H_2O(l)} + \underset{\text{(sal)}}{NaCl(aq)} \qquad [4.12]$$

A água e o sal de cozinha, NaCl, são os produtos da reação. Por analogia a essa reação, o termo **sal** significa qualquer composto iônico cujo cátion vem de uma base (por exemplo, Na^+ de NaOH) e cujo ânion vem de um ácido (por exemplo, Cl^- de HCl). Em geral, *uma reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz água e sal.*

Uma vez que HCl, NaOH e NaCl são todos eletrólitos fortes solúveis, a equação iônica completa associada com a Equação 4.12 é

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + Na^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad [4.13]$$

Conseqüentemente, a equação iônica simplificada é

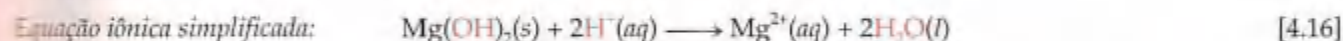
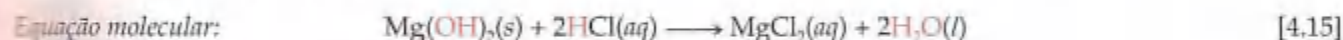
$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad [4.14]$$

A Equação 4.14 resume a característica principal da reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte: os íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ combinam-se para formar H_2O.

Figura 4.7 O indicador ácido–base azul de bromotimol é azul em soluções básicas e amarelo em soluções ácidas. O frasco da esquerda mostra o indicador na presença de uma base, amônia aquosa (rotulado como hidróxido de amônio). O frasco da direita mostra o indicador em presença de ácido clorídrico, HCl.

A Figura 4.8 mostra a reação entre o ácido clorídrico e outra base, $Mg(OH)_2$, o qual é insolúvel em água. Uma suspensão branca leitosa de $Mg(OH)_2$, chamada leite de magnésia, pode ser vista dissolvendo-se à medida que a reação de neutralização ocorre:

Equação molecular: $$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + 2H_2O(l) \qquad [4.15]$$

Equação iônica simplificada: $$Mg(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \qquad [4.16]$$

Observe que os íons OH^- (dessa vez em um reagente sólido) e os íons H^+ combinam-se para formar H_2O. Uma vez que os íons trocam de contra-íons, as reações de neutralização entre ácidos e hidróxidos metálicos são também reações de metátese.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.8 (a) O leite de magnésia é uma suspensão de hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2(s)$, em água. (b) O hidróxido de magnésio dissolve-se com a adição de ácido clorídrico, $HCl(aq)$. (c) A solução transparente final contém $MgCl_2(aq)$, mostrado na Equação 4.15.

COMO FAZER 4.7

(a) Escreva uma equação química completa e balanceada para a reação entre soluções aquosas de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) e hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$). **(b)** Escreva a equação iônica simplificada para essa reação.

Solução

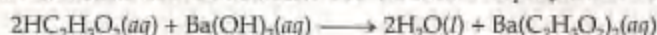
Análise: dadas as fórmulas químicas para um ácido e uma base, pede-se escrever a equação química balanceada e a equação química simplificada para sua reação de neutralização.

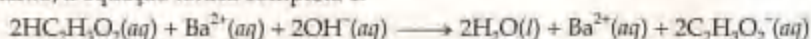
Planejamento: como a Equação 4.12 e a frase em itálico que a segue indicam, reações de neutralização formam dois produtos, H_2O e um sal. Examinemos o cátion da base e o ânion do ácido para determinar a composição do sal.

Resolução: **(a)** O sal conterá o cátion da base (Ba^{2+}) e o ânion do ácido ($C_2H_3O_2^-$). Portanto, a fórmula do sal é $Ba(C_2H_3O_2)_2$. De acordo com as regras de solubilidade na Tabela 4.1, esse composto é solúvel. A equação não-balanceada para a reação de neutralização é:

$$HC_2H_3O_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + Ba(C_2H_3O_2)_2(aq)$$

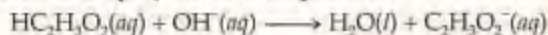
Para balancear a equação, devemos fornecer duas moléculas de $HC_2H_3O_2$ para produzir dois íons $C_2H_3O_2^-$ e prover dois íons H^+ necessários para combinar com os dois íons OH^- da base. A equação balanceada é:

$$2HC_2H_3O_2(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + Ba(C_2H_3O_2)_2(aq)$$

(b) Para escrever a equação iônica, devemos determinar se cada composto solúvel em soluções aquosas é um eletrólito forte ou não. O $HC_2H_3O_2$ é um eletrólito fraco (ácido fraco), $Ba(OH)_2$ é um eletrólito forte e $Ba(C_2H_3O_2)_2$ também é um eletrólito forte. Portanto, a equação iônica completa é:

$$2HC_2H_3O_2(aq) + Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + Ba^{2+}(aq) + 2C_2H_3O_2^-(aq)$$

Eliminando os íons espectadores, obtém-se:

$$2HC_2H_3O_2(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2C_2H_3O_2^-(aq)$$

Simplificando os coeficientes, obtemos a equação iônica simplificada:

$$HC_2H_3O_2(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

Conferência: podemos determinar se a equação molecular está corretamente balanceada contando o número de átomos de cada tipo em ambos os lados da seta. (Existem dez H, seis O, quatro C e um Ba de cada lado.) Geralmente é mais fácil conferir as equações contando grupos: existem dois grupos $C_2H_3O_2$, bem como um Ba e quatro átomos de H adicionais e 2 átomos de O adicionais de cada lado da equação. A equação iônica simplificada confere porque os números de elementos de cada tipo e as cargas líquidas são as mesmas em ambos os lados da equação.

PRATIQUE

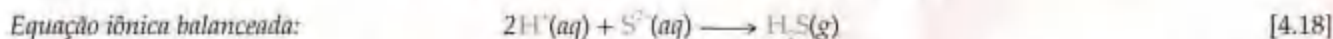
(a) Escreva uma equação balanceada para a reação de ácido carbônico (H_2CO_3) e hidróxido de potássio (KOH). **(b)** Escreva a equação iônica simplificada para essa reação.

Resposta: **(a)** $H_2CO_3(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + K_2CO_3(aq)$; **(b)** $H_2CO_3(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq)$ (H_2CO_3 é um eletrólito fraco, enquanto KOH e K_2CO_3 são eletrólitos fortes).

Reações ácido–base com formação de gás

Existem muitas bases além do OH^- que reagem com o H^+ para formar compostos moleculares. Duas destas, que podem ser encontradas em laboratório, são o íon sulfeto e o íon carbonato. Esses dois ânions reagem com ácidos para formar gases que têm baixas solubilidades em água. O sulfeto de hidrogênio (H_2S), a substância que dá aos ovos podres seu cheiro pútrido, forma-se quando um ácido como HCl(*aq*) reage com um sulfeto metálico como Na_2S:

Equação molecular: $$2HCl(aq) + Na_2S(aq) \longrightarrow H_2S(g) + 2NaCl(aq) \quad [4.17]$$

Equação iônica balanceada: $$2H^+(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow H_2S(g) \quad [4.18]$$

Os carbonatos e os bicarbonatos reagem com ácidos para formar gás CO_2. A reação de CO_3^{2-} ou HCO_3^- com um ácido produz primeiro o ácido carbônico (H_2CO_3). Por exemplo, quando ácido clorídrico é adicionado ao bicarbonato de sódio, ocorre a seguinte reação:

$$HCl(aq) + NaHCO_3(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2CO_3(aq) \quad [4.19]$$

O ácido carbônico é instável; se presente em solução em concentrações suficientes, decompõe-se para formar CO_2, que escapa da solução como um gás.

$$H_2CO_3(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) \quad [4.20]$$

A decomposição de H_2CO_3 produz bolhas de gás CO_2, como mostrado na Figura 4.9. A reação total está resumida nas seguintes equações:

Equação molecular:

$$HCl(aq) + NaHCO_3(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad [4.21]$$

Equação iônica simplificada:

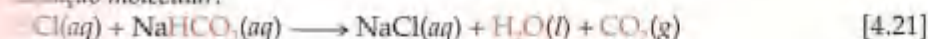
$$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) \quad [4.22]$$

Tanto $NaHCO_3$ quanto Na_2CO_3 são usados como neutralizadores ácidos em derramamentos de ácidos. O sal bicarbonato ou carbonato é adicionado até que a efervescência causada pela formação do $CO_2(g)$ pare. Algumas vezes o bicarbonato de sódio é usado como antiácido para aliviar distúrbios estomacais. Nesse caso, o HCO_3^- reage com o ácido do estômago para formar $CO_2(g)$. A efervescência que ocorre quando comprimidos de Alka-Seltzer® são adicionados à água deve-se à reação de bicarbonato de sódio e ácido cítrico.

Figura 4.9 Os carbonatos reagem com ácidos para formar o gás dióxido de carbono. Aqui o $NaHCO_3$ (sólido branco) reage com ácido clorídrico; as bolhas contêm CO_2.

A química no trabalho Antiácidos

O estômago produz ácidos para ajudar na digestão dos alimentos. Esses ácidos, os quais incluem ácido clorídrico, contêm aproximadamente 0,1 mol de H^+ por litro de solução. O estômago e o trato digestivo são normalmente protegidos dos efeitos corrosivos do ácido estomacal por um revestimento mucoso. Entretanto, podem se desenvolver buracos nesse revestimento, permitindo que o ácido ataque o tecido subjacente, causando lesões dolorosas. Esses buracos, conhecidos como úlceras, podem ser causados pela secreção de ácido em excesso ou por uma fraqueza do revestimento digestivo. Estudos recentes indicam, entretanto, que muitas úlceras são causadas por infecções bacterianas. Entre 10 e 20% dos norte-americanos sofrem de úlcera em algum período de suas vidas e muitos outros experimentam indigestões ocasionais ou azia devido ao uso ocasional de ácidos digestivos.

Podemos tratar o problema do excesso de ácido estomacal de dois modos simples: (1) removendo o excesso de ácido ou (2) diminuindo a produção de ácido. As substâncias que removem o excesso de ácido são chamadas *antiácidos*, enquanto as que diminuem a produção de ácidos são chamadas *inibidores de ácidos*. A Figura 4.10 mostra vários medicamentos comuns dos dois tipos que podem ser vendidos sem receita médica.

Figura 4.10 Antiácidos e inibidores ácidos são medicamentos comuns que podem ser vendidos sem prescrição médica. Tagamet HB® e Pepcid AC® são inibidores de ácidos e os demais produtos são antiácidos.

Os antiácidos são bases simples que neutralizam ácidos. Sua capacidade de neutralização se deve aos íons hidróxido, carbonato ou bicarbonato que eles contêm. A Tabela 4.4 relaciona os princípios ativos de alguns antiácidos.

A mais nova geração de medicamentos contra úlcera, como Tagamet® e Zantac®, é inibidora de ácidos. Eles agem nas células produtoras de ácido no revestimento do estômago. Desse modo, os medicamentos que controlam o ácido não podem ser vendidos sem prescrição médica.

TABELA 4.4 Alguns antiácidos comuns

Nome comercial	Agentes neutralizadores de ácidos
Alka-Seltzer®	$NaHCO_3$
Amphojel®	$Al(OH)_3$
Di-Gel®	$Mg(OH)_2$ e $CaCO_3$
Leite de magnésia	$Mg(OH)_2$
Maalox®	$Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$
Mylanta®	$Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$
Rolaids®	$NaAl(OH)_2CO_3$
Tums®	$CaCO_3$

4.4 Reações de oxirredução

Em reações de precipitação, cátions e ânions se unem para formar um composto iônico insolúvel. Em reações de neutralização, íons H^+ e íons OH^- se unem para formar moléculas de H_2O. Consideremos agora um terceiro tipo

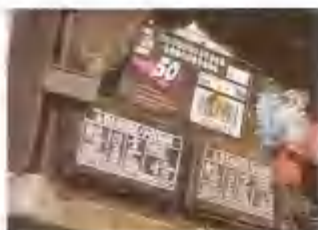



Figura 4.11 A corrosão nos terminais de uma bateria, causada pelo ataque ao metal, provocada pelo ácido sulfúrico.

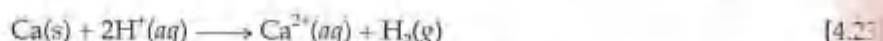
importante de reação na qual elétrons são transferidos entre reagentes. Essas reações são chamadas **reações de oxirredução**, ou *redox*.

Oxidação e redução

A corrosão do ferro (ferrugem) e de outros metais, como terminais de bateria automotiva, são processos comuns. O que chamamos de *corrosão* é a conversão de um metal em composto metálico por uma reação entre o metal e alguma substância em seu ambiente. Ferrugem envolve a reação do oxigênio com o ferro na presença de água. A corrosão mostrada na Figura 4.11 resulta da reação do ácido da bateria (H_2SO_4) com o metal da braçadeira.

Quando um metal sofre corrosão, ele perde elétrons e forma cátions. Por exemplo, o cálcio é atacado vigorosamente por ácidos para formar íons cálcio (Ca^{2+}):

$$Ca(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2(g) \quad [4.23]$$

ANIMAÇÕES
Reações de Oxirredução: parte I,
Reações de Oxirredução: parte II

Quando um átomo, íon ou molécula se torna mais positivamente carregado (isto é, quando perde elétrons), dizemos que ele foi oxidado. *A perda de elétrons por uma substância é chamada* **oxidação**. Portanto, Ca, que não tem carga, é *oxidado* (sofre oxidação) na Equação 4.23, formando Ca^{2+}.

O termo oxidação é usado porque as primeiras reações desse tipo a ser completamente estudadas foram reações com oxigênio. Muitos metais reagem diretamente com o O_2 no ar para formar óxidos metálicos. Nessas reações, o metal perde elétrons para o oxigênio, formando um composto iônico de íon metálico e íon óxido. Por exemplo, quando o cálcio metálico é exposto ao ar, a superfície metálica brilhante do metal embaça à medida que CaO se forma:

$$2Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CaO(s) \quad [4.24]$$

Figura 4.12 A oxidação é a perda de elétrons pela substância; a redução é o ganho de elétrons por ela. A oxidação de uma substância sempre é acompanhada pela redução de outra.

Conforme Ca vai sendo oxidado na Equação 4.24, o oxigênio é transformado da forma O_2 neutro para dois íons O^{2-}. Quando um átomo, íon ou molécula se torna mais negativamente carregado (ganha elétrons), dizemos que ele é *reduzido. O ganho de elétrons por uma substância é chamado* **redução**. Quando um reagente perde elétrons, outro tem de ganhá-los; a oxidação de uma substância é sempre acompanhada pela redução de outra, já que elétrons são transferidos entre elas, como mostrado na Figura 4.12.

Números de oxidação

Antes que possamos identificar devidamente uma reação de oxirredução, devemos obter uma forma de nos manter informados sobre os elétrons ganhos pela substância reduzida e sobre os perdidos pela substância oxidada. O conceito de números de oxidação (também chamado *estados de oxidação*) foi desenvolvido visando ser uma maneira simples de informação sobre os elétrons em reações. O **número de oxidação** de um átomo em uma substância é a carga real do átomo se ele for um íon monoatômico; de outra forma, é a carga hipotética assinalada ao átomo usando um conjunto de regras. A oxidação ocorre quando há aumento no número de oxidação; a redução, quando há diminuição no número de oxidação.

Usamos as seguintes regras para assinalar números de oxidação:

1. *Para um átomo na sua* ***forma elementar*** *o número de oxidação é sempre zero.* Assim, cada átomo de H na molécula de H_2 tem um número de oxidação igual a 0, e cada átomo de P na molécula de P_4 tem um número de oxidação igual a 0.
2. *Para qualquer íon monoatômico o número de oxidação é igual à carga do íon.* Dessa forma, K^+ tem número de oxidação de +1, S^{2-} tem um estado de oxidação de –2 e assim por diante. Os íons dos metais alcalinos (grupo 1A) sempre têm carga 1+ em seus compostos. Do mesmo modo, os metais alcalinos terrosos (grupo 2A) são sempre +2 e o alumínio (grupo 3A) é sempre +3 em seus compostos. (Ao escrever números de oxidação, colocaremos o sinal antes do número para distingui-los das cargas eletrônicas reais, que acompanhará o número primeiro.)
3. Geralmente os ***não-metais*** têm número de oxidação negativo, apesar de algumas vezes serem positivos:

(a) *O número de oxidação do* ***oxigênio*** *normalmente é* –2 tanto em compostos iônicos como moleculares. A principal exceção é nos compostos chamados peróxidos, que contêm o íon O_2^{2-}, dando a cada oxigênio um número de oxidação –1.

ATIVIDADE
Números de oxidação

(b) *O número de oxidação do* ***hidrogênio*** *é +1 quando ligado a não-metais, e –1 quando ligado a metais.*

(c) *O número de oxidação do* ***flúor*** *é –1 em todos os compostos.* Os outros **halogênios** têm número de oxidação –1 na maioria dos compostos binários. Quando combinados com o oxigênio, como em oxiânions, entretanto, têm estados de oxidação positivos.

4. ***A soma dos números de oxidação*** *de todos os átomos em um composto neutro é zero. A soma dos números de oxidação em um íon poliatômico é igual à carga do íon.* Por exemplo, no íon hidrônio, H_3O^+, o número de oxidação de cada hidrogênio é +1 e de cada oxigênio é –2. A soma dos números de oxidação é 3(+1) + (–2) = +1, que é igual à carga líquida do íon. Essa regra é muito útil para obter o número de oxidação de um átomo em um composto ou íon se você souber os números de oxidação de outros átomos, como ilustrado em "Como fazer 4.8".

COMO FAZER 4.8

Determine o estado de oxidação do enxofre em cada um dos seguintes itens: **(a)** H_2S; **(b)** S_8; **(c)** SCl_2; **(d)** Na_2SO_3; **(e)** SO_4^{2-}.

Solução **(a)** Quando ligado a um não-metal, o hidrogênio tem número de oxidação +1 (regra 3b). Uma vez que a molécula de H_2S é neutra, a soma dos números de oxidação deve ser igual a zero (regra 4). Fazendo o número de oxidação de S igual a x, temos $2(+1) + x = 0$. Logo, S tem número de oxidação –2.

(b) Como essa é a forma elementar do enxofre, o número de oxidação de S é 0 (regra 1).

(c) Devido a ser um composto binário, esperamos que o cloro tenha número de oxidação –1 (regra 3c). A soma dos números de oxidação deve ser igual a zero (regra 4). Igualando o número de oxidação de S a x, temos $x + 2(-1) = 0$. Conseqüentemente, o número de oxidação de S deve ser +2.

(d) O sódio, um metal alcalino, sempre tem número de oxidação +1 em seus compostos (regra 2). O oxigênio tem seu número de oxidação comum –2 (regra 3a). Igualando o número de oxidação de S a x, temos $2(+1) + x + 3(-2) = 0$. Portanto, o número de oxidação de S nesse composto é +4.

(e) O estado de oxidação de O é –2 (regra 3a). A soma dos números de oxidação é igual a –2, a carga líquida do íon SO_4^{2-} (regra 4). Logo, temos que $x + 4(-2) = -2$. A partir dessa relação, concluímos que o número de oxidação de S nesse íon é +6.

Esses exemplos ilustram que o número de oxidação de certo elemento depende do composto no qual ele aparece. Os números de oxidação do enxofre, como visto aqui, variam de –2 a +6.

PRATIQUE

Qual é o estado de oxidação dos elementos em destaque em cada um dos seguintes itens: **(a)** $\mathbf{P}_2O_5$; **(b)** Na**H**; **(c)** $\mathbf{Cr}_2O_7^{2-}$; **(d)** **Sn**Br_4; **(e)** Ba$\mathbf{O}_2$?

Respostas: **(a)** +5; **(b)** –1; **(c)** +6; **(d)** +4; **(e)** –1.

Oxidação de metais por ácidos e sais

Existem vários tipos de reações redox. Por exemplo, reações de combustão são reações redox porque o oxigênio elementar é convertido em compostos de oxigênio. (Seção 3.2) Neste capítulo, abordaremos as reações redox entre metais e ácidos ou sais. No Capítulo 20 examinaremos tipos mais complexos de reações redox.

A reação de um metal com um ácido ou com um sal metálico obedece ao seguinte padrão geral:

$$A + BX \longrightarrow AX + B \qquad [4.25]$$

Exemplos:

$$Zn(s) + 2HBr(aq) \longrightarrow ZnBr_2(aq) + H_2(g)$$

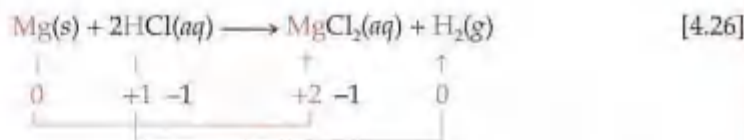
$$Mn(s) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Mn(NO_3)_2(aq) + Pb(s)$$

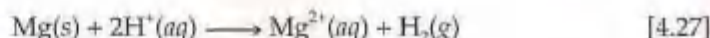
Essas reações são chamadas **reações de deslocamento** porque o íon em solução é deslocado ou trocado pela oxidação de um elemento.

Muitos metais sofrem reações de deslocamento com ácidos, produzindo sais e gás hidrogênio. Por exemplo, o magnésio metálico reage com ácido clorídrico para formar cloreto de magnésio e gás hidrogênio (Figura 4.13). Para mostrar que ocorreu oxidação e redução, o número de oxidação de cada átomo é mostrado embaixo da equação química para essa reação:

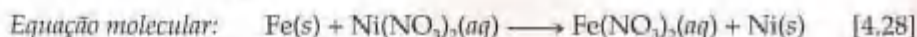
Figura 4.13 Muitos metais, como o magnésio mostrado aqui, reagem com ácidos para formar gás hidrogênio. As bolhas são produzidas pelo gás hidrogênio.

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) \quad [4.26]$$

$$\underset{0}{Mg} \quad \underset{+1\ -1}{HCl} \quad \underset{+2\ -1}{MgCl_2} \quad \underset{0}{H_2}$$

Observe que o número de oxidação do Mg muda de 0 para +2. O aumento no número de oxidação indica que o átomo perdeu elétrons; logo, foi oxidado. O íon H^+ do ácido diminui o número de oxidação de +1 para 0, indicando que esse íon ganhou elétrons e com isso foi reduzido. O número de oxidação do íon Cl^- permanece −1 e é um íon espectador na reação. A equação iônica simplificada é a seguinte:

$$Mg(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g) \quad [4.27]$$

Os metais podem também ser oxidados por soluções aquosas de vários sais. O ferro metálico, por exemplo, é oxidado a Fe^{2+} por soluções aquosas de Ni^{2+}, como $Ni(NO_3)_2(aq)$:

Equação molecular: $$Fe(s) + Ni(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Fe(NO_3)_2(aq) + Ni(s) \quad [4.28]$$

Equação iônica simplificada: $$Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s) \quad [4.29]$$

A oxidação do Fe para formar Fe^{2+} nessa reação é acompanhada pela redução do Ni^{2+} a Ni. Lembre-se: *sempre que uma substância é oxidada, alguma outra tem que ser reduzida.*

COMO FAZER 4.9

Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação de alumínio com ácido bromídrico.

Solução

Análise: devemos escrever a equação para a reação redox entre metal e ácido.

Planejamento: os metais reagem com ácidos para formar sais e gás H_2. Para escrever a equação balanceada, devemos escrever as fórmulas químicas para os dois reagentes e determinar a fórmula do sal. O sal é constituído pelo cátion formado pelo metal e pelo ânion do ácido.

Resolução: as fórmulas dos reagentes dados são Al e HBr. O cátion formado pelo Al é Al^{3+}, e o ânion do ácido bromídrico é Br^-. O sal formado na reação é $AlBr_3$. Escrevendo os reagentes e produtos para balancear a equação, a seguir obtém-se:

$$2Al(s) + 6HBr(aq) \longrightarrow 2AlBr_3(aq) + 3H_2(g)$$

Tanto HBr quanto $AlBr_3$ são eletrólitos fortes solúveis. Portanto, a equação iônica completa é:

$$2Al(s) + 6H^+(aq) + 6Br^-(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6Br^-(aq) + 3H_2(g)$$

Como Br^- é um íon espectador, a equação iônica simplificada é:

$$2Al(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g)$$

Comentário: a substância oxidada é o alumínio metálico porque seu estado de oxidação muda de 0 para +3 no cátion, aumentando seu número de oxidação. O H^+ é reduzido porque seu estado de oxidação muda de +1 para 0 no H_2.

PRATIQUE

(a) Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação entre o magnésio e o sulfato de cobalto(II). **(b)** Qual sofreu oxidação e qual sofreu redução na reação?

Respostas: **(a)** $Mg(s) + CoSO_4(aq) \longrightarrow MgSO_4(aq) + Co(s)$; $Mg(s) + Co^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Co(s)$; **(b)** Mg é oxidado e Co^{2+} é reduzido.

Série de atividade

Podemos determinar se um metal será oxidado por um ácido ou por um sal específico? Essa é uma pergunta de suma importância na prática e de grande interesse químico. De acordo com a Equação 4.28, por exemplo, não seria sensato armazenar uma solução de nitrato de níquel em um recipiente de ferro porque a ela dissolveria o recipiente.

Quando um metal é oxidado, ele parece ser destruído à medida que reage para formar vários compostos. A oxidação extensiva pode levar ao mau funcionamento das peças de metal de maquinários ou à deterioração de estruturas metálicas.

Diferentes metais variam na facilidade com que são oxidados. O Zn é oxidado por soluções aquosas de Cu^{2+}, por exemplo; Ag não é. Portanto, Zn perde elétrons mais facilmente do que Ag, isto é, Zn é mais fácil de oxidar do que Ag.

Uma lista de metais dispostos em ordem decrescente de facilidade de oxidação é chamada **série de atividade.** A Tabela 4.5 fornece a série de atividade em solução aquosa para a maioria dos metais comuns. O hidrogênio também está incluído na tabela. Os metais no topo da tabela, como os alcalinos e os alcalinos terrosos, são mais facilmente oxidados, isto é, reagem mais facilmente para formar compostos. Eles são chamados *metais ativos*. Os metais na base da série de atividade, como os elementos de transição dos grupos 8B e 1B, são muito estáveis e formam compostos com menos facilidade. Esses metais, usados para fazer moedas e jóias, são chamados *metais nobres* porque apresentam baixa reatividade.

FILME
Química de oxirredução do estanho e do zinco

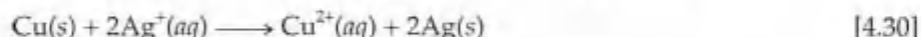
ATIVIDADE
Reações de precipitação, redox e neutralização

TABELA 4.5 Série de atividade de metais em solução aquosa

Metal	Reação de Oxidação
Lítio	$Li(s) \longrightarrow Li^{+}(aq) + e^{-}$
Potássio	$K(s) \longrightarrow K^{+}(aq) + e^{-}$
Bário	$Ba(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Cálcio	$Ca(s) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Sódio	$Na(s) \longrightarrow Na^{+}(aq) + e^{-}$
Magnésio	$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Alumínio	$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^{-}$
Manganês	$Mn(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Zinco	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Cromo	$Cr(s) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + 3e^{-}$
Ferro	$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Cobalto	$Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Níquel	$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Estanho	$Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Chumbo	$Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Hidrogênio	$H_2(g) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2e^{-}$
Cobre	$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Prata	$Ag(s) \longrightarrow Ag^{+}(aq) + e^{-}$
Mercúrio	$Hg(l) \longrightarrow Hg^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Platina	$Pt(s) \longrightarrow Pt^{2+}(aq) + 2e^{-}$
Ouro	$Au(s) \longrightarrow Au^{3+}(aq) + 3e^{-}$

A facilidade de oxidação aumenta (↑)

A série de atividade pode ser usada para prever o resultado de reações entre metais e sais metálicos ou ácidos. *Qualquer metal na lista pode ser oxidado por íons do elemento abaixo dele*. Por exemplo, o cobre está acima da prata na série. Portanto, o cobre metálico pode ser oxidado por íons prata, como mostrado na Figura 4.14:

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \qquad [4.30]$$

A oxidação do cobre a íons cobre é acompanhada pela redução de íons prata em prata metálica. A prata metálica está evidente na superfície do fio de cobre da Figura 4.14 (b) e (c). O nitrato de cobre(II) produz cor azul na solução, que está mais evidente na parte (c).

FILME
Formação de cristais de prata

Apenas os metais acima do hidrogênio na série de atividade são capazes de reagir com ácidos para formar H_2. Por exemplo, o Ni reage com HCl(*aq*) para formar H_2:

$$Ni(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow NiCl_2(aq) + H_2(g) \qquad [4.31]$$

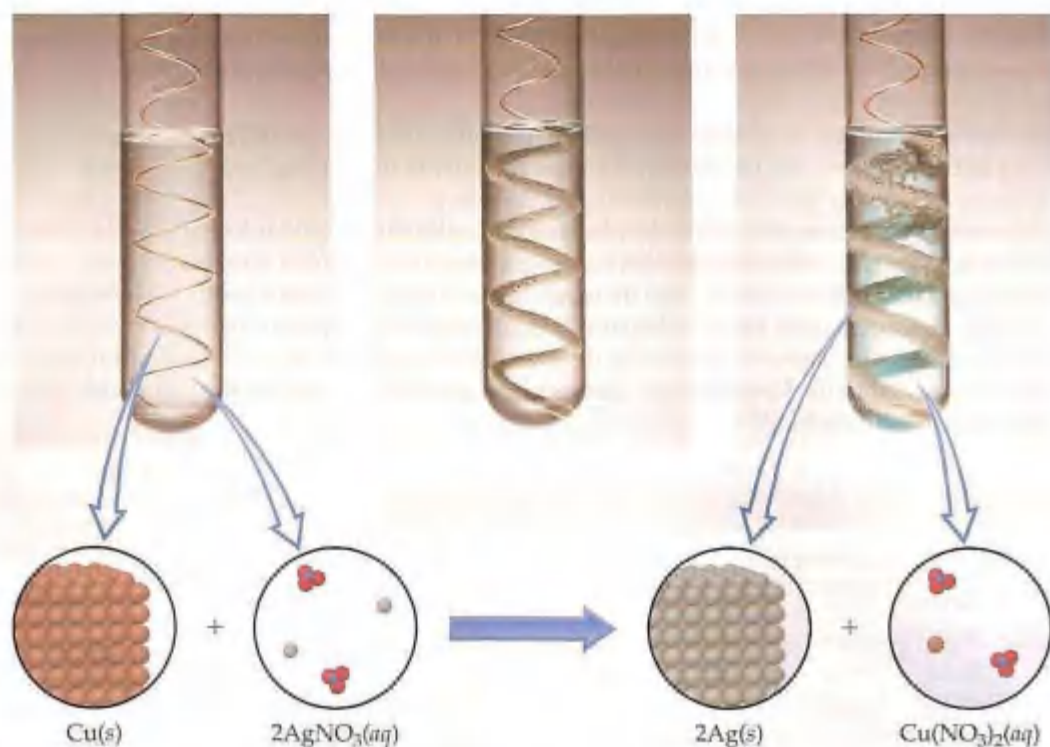
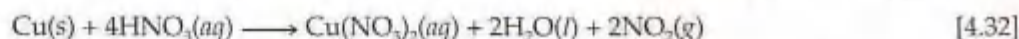



Figura 4.14 Quando o cobre metálico é colocado em uma solução de nitrato de prata (a), ocorre uma reação redox, formando prata metálica e solução azul de nitrato de Cu(II) (b e c).

Como os elementos abaixo do hidrogênio na série de atividade não podem ser oxidados pelo H^+, Cu não reage com HCl(*aq*). De maneira interessante, o cobre reage como ácido nítrico, como mostrado anteriormente na Figura 1.11. Entretanto, essa reação não é simples oxidação de Cu pelo íon H^+ do ácido. Em vez disso, o metal é oxidado a Cu^{2+} pelo íon nitrato do ácido, acompanhado pela formação do gás marrom dióxido de nitrogênio, $NO_2(g)$:

$$Cu(s) + 4HNO_3(aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2H_2O(l) + 2NO_2(g) \quad [4.32]$$

Qual substância é reduzida à medida que o cobre é oxidado na Equação 4.32? Nesse caso, o NO_2 resulta da redução de NO_3^-. Examinaremos reações desse tipo com mais detalhes no Capítulo 20.

COMO FAZER 4.10

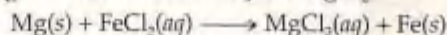
Uma solução de cloreto de ferro(II) oxidará o magnésio metálico? Se a oxidação ocorrer, escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação.

Solução

Análise: dadas duas substâncias — um sal em solução aquosa, $FeCl_2$, e um metal, Mg —, pergunta-se se eles reagem entre si.

Planejamento: a reação acontecerá se o Mg estiver acima do Fe^{2+} na série de atividade (Tabela 4.5). Se a reação ocorrer, o íon Fe^{2+} no $FeCl_2$ será reduzido a Fe, e o Mg elementar será oxidado a Mg^{2+}.

Resolução: em virtude de Mg estar acima de Fe na tabela, a reação ocorrerá. Para escrever a fórmula para o sal que será produzido devemos lembrar as cargas dos íons comuns. O magnésio está sempre presente em compostos como Mg^{2+}; o íon cloreto é Cl^-. O sal de magnésio formado na reação é $MgCl_2$:

$$Mg(s) + FeCl_2(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + Fe(s)$$

Tanto o $FeCl_2$ como o $MgCl_2$ são eletrólitos fortes solúveis e podem ser escritos na forma iônica. Então, o Cl^- é um íon espectador na reação. A equação iônica simplificada é

$$Mg(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + Fe(s)$$

A equação iônica simplificada mostra que o Mg é oxidado e o Fe^{2+} é reduzido nessa reação.

PRATIQUE

Quais dos seguintes metais serão oxidados por $Pb(NO_3)_2$: Zn, Cu, Fe?

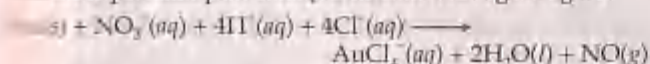
Resposta: Zn e Fe.

Um olhar mais de perto A aura de ouro

O ouro é conhecido desde os registros mais antigos da ência humana. Ao longo da História, as pessoas têm eciado o ouro, têm lutado e morrido por ele.

As propriedades físicas e químicas do ouro fazem dele metal especial. Em primeiro lugar, sua beleza e raridade secas o fazem precioso. Em segundo, o ouro é maleável pode ser facilmente transformado em objetos artísticos, jói- e moedas (Figura 4.15). Em terceiro lugar, o ouro é um dos ais menos ativos (Tabela 4.5). Ele não é oxidado ao ar e reage com a água. Não é reativo mediante soluções básicas nte de praticamente todas as soluções ácidas. Como re- ado disso, o ouro pode ser encontrado na natureza como elemento puro, em vez de combinado com oxigênio ou os elementos, o que explica sua precoce descoberta.

Muitos dos estudos mais antigos sobre as reações do ouro giram da prática da alquimia, pela qual as pessoas tenta- transformar metais baratos, como o chumbo, em ouro. alquimistas descobriram que o ouro pode ser dissolvido uma mistura 3:1 de ácidos clorídrico e nítrico, conhecida o água régia ('água real'). A ação do ácido nítrico no ouro áloga à do cobre (Equação 4.32), ou seja, o íon nitrato, e não oxida o ouro metálico a Au^{3+}. Os íons Cl^- interagem com o para formar os íons altamente estáveis $AuCl_4^-$. A equação ica simplificada para a reação do ouro com água régia é:

$$(s) + NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow AuCl_4^-(aq) + 2H_2O(l) + NO(g)$$

Todo o ouro que já foi explorado caberia em um cubo de m de lado pesando aproximadamente $1{,}1 \times 10^8$ kg (125 mil ladas). Mais de 90% dessa quantidade foi produzida de o início da corrida do ouro de 1848 na Califórnia. cada ano, a produção mundial de ouro soma aproximadamente $1{,}8 \times 10^6$ kg (2 mil toneladas). De outro lado, mais de $1{,}5 \times 10^{10}$ kg (16 milhões toneladas) de alumínio são produzidas anualmente. O ouro é usado principalmente em jóias (73%), moedas (10%) e na eletrônica (9%). Seu uso na área da eletrônica se deve à sua excelente condutividade e resistência à corrosão. O ouro é usado, por exemplo, para placas de contato em chaves elétricas, relês e conexões. Um telefone Touch-Tone® típico contém 33 contatos folheados a ouro. O ouro é usado também em computadores e outros dispositivos microeletrônicos nos quais um fio fino desse material é usado para conectar componentes.

Além do seu valor para a joalheria, moedas e eletrônicos, o ouro é também importante nas profissões da saúde. Pela capacidade de resistência à corrosão por ácidos e outras substâncias encontradas na saliva, o ouro é o metal ideal para coroas e restaurações dentárias, que respondem por aproximadamente 3% do uso anual do elemento. O metal puro é muito maleável para ser utilizado em odontologia, sendo combinado com outros metais para formar ligas.

Figura 4.15 Imagem do faraó Tutankamon (1346–1337 a.C.) feita de ouro e pedras preciosas. Detalhe da parte interna do caixão de Tutankamon.

Estratégias na química Analisando reações químicas

Neste capítulo você conheceu um grande número de rea- químicas. A principal dificuldade que os estudantes en- tram quando tentam dominar material desse tipo é obter a 'percepção' do que acontece quando produtos quími- são colocados para reagir. Na realidade, você pode se ad- rar com a facilidade que seu professor tem para decifrar resultados de uma reação química. Um de nossos objetivos se livro é ajudá-lo a se tornar mais hábil em determinar o ultado de reações. O segredo para obter essa 'intuição quí- a' é entender como classificá-las.

Existem tantas reações singulares na química que memo- ar todas elas seria uma tarefa tola. É muito mais proveitoso tar usar um padrão de reconhecimento para determinar a egoria geral de uma reação, como metátese ou reação de rredução. Portanto, quando você deparar com o desafio e prever o resultado de uma reação química, faça a você smo as seguintes questões apropriadas:

- Quais são os reagentes na reação?
- São eletrólitos ou não-eletrólitos?
- São ácidos ou bases?
- Se os reagentes são eletrólitos, a metátese produzirá um precipitado? Água? Gás?
- Se a metátese não pode ocorrer, os reagentes podem provavelmente se encaixar em uma reação de oxirredução? Isso requer a existência tanto de um reagente que possa ser oxidado como de um que possa ser reduzido.

Fazendo perguntas como essas, você estará apto a determinar o que poderá acontecer durante a reação. Você pode nem sempre estar correto, mas, se mantiver esse raciocínio, não estará longe. À medida que você ganhar experiência com reações químicas, começará a procurar pelos reagentes que podem não ser imediatamente óbvios, como a água da solução ou o oxigênio da atmosfera.

Uma das maiores ferramentas disponíveis para nós na química é a experimentação. Se você realiza um experimento no qual duas soluções são misturadas, você pode fazer observações que o ajudarão a entender o que está acontecendo. Por exemplo, utilizar a informação da Tabela 4.1 para prever se um precipitado será formado não é nem de perto tão emocionante como ver realmente o precipitado se formar, como na Figura 4.4. Observações cuidadosas nas aulas práticas do curso farão com que a matéria das aulas teóricas seja mais bem assimilada.

4.5 Concentrações de soluções

O comportamento das soluções geralmente depende não só da natureza dos solutos, mas também de suas concentrações. Os cientistas usam o termo **concentração** para designar a quantidade de soluto dissolvida em uma determinada quantidade de solvente ou solução. O conceito de concentração é intuitivo: quanto maior a quantidade de soluto dissolvido em certa quantia de solvente, mais concentrada a solução resultante. Em química normalmente precisamos expressar as concentrações de soluções de forma quantitativa.

Concentração em quantidade de matéria*

A **concentração em quantidade de matéria** (símbolo c) expressa a concentração da solução como a quantidade de matéria** do soluto em um litro de solução:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{volume de solução em litros}} \qquad [4.33]$$

ANIMAÇÃO
Dissolução do $KMnO_4$

Uma solução de 1,00 mol/L (ou 1,00 *c*) contém 1,00 mol de soluto em cada litro da solução. A Figura 4.16 mostra a preparação de 250 mL de uma solução de 1,00 mol/L de $CuSO_4$ usando um balão volumétrico que está calibrado para comportar exatamente 250 mL. Primeiro, 0,250 mol de $CuSO_4$ (39,9 g) é pesado e colocado em um balão volumétrico. Adiciona-se água para dissolver o sal, e a solução resultante é diluída para um volume total de 250 mL. A concentração em quantidade de matéria da solução é (0,250 mol de $CuSO_4$)/(0,250 L de solução) = 1,00 mol/L.

COMO FAZER 4.11

Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução preparada a partir da dissolução de 23,4 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em água suficiente para perfazer 125 mL de solução.

Solução

Análise: tendo sido dado o número de gramas de soluto (23,4 g), sua fórmula molecular (Na_2SO_4) e o volume da solução (125 mL), pede-se calcular a concentração em quantidade de matéria da solução.

Planejamento: podemos calcular a concentração usando a Equação 4.33. Para tanto, devemos converter o número de gramas de soluto em quantidade de matéria e o volume da solução de mililitros para litros.

Resolução: a quantidade de matéria de Na_2SO_4 é obtida a partir da sua massa molar.

$$\text{Quantidade de matéria de } Na_2SO_4 = (23{,}4 \text{ g de } Na_2SO_4)\left(\frac{1 \text{ mol de } Na_2SO_4}{142 \text{ g de } Na_2SO_4}\right) = 0{,}165 \text{ mol de } Na_2SO_4$$

Convertendo o volume da solução para litros:

$$\text{Litros de solução} = (125 \text{ mL})\left(\frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}}\right) = 0{,}125 \text{ L}$$

Assim, a concentração em quantidade de matéria é:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{0{,}165 \text{ mol de } Na_2SO_4}{0{,}125 \text{ L de solução}} = 1{,}32 \frac{\text{mol de } Na_2SO_4}{\text{L de solução}} = 1{,}32 \text{ mol/L}$$

Conferência: uma vez que o numerador é apenas ligeiramente maior que o denominador, é razoável a resposta ser um pouco acima de 1 mol/L. A unidade (mol/L) é apropriada para a concentração em quantidade de matéria e três algarismos significativos são apropriados para a resposta porque cada dado tinha três algarismos significativos.

PRATIQUE

Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução preparada a partir da dissolução de 5,00 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em água suficiente para perfazer 100 mL de solução.

Resposta: 0,278 mol/L

---

* Anteriormente, como tradução de *molarity* usava-se o termo 'molaridade'. Hoje, no entanto, acredita-se que 'concentração em quantidade de matéria' é a tradução que melhor define esse termo (N. do T.).

** A tradução do termo *number of moles* também sofreu modificações ao longo do tempo. Anteriormente traduzido como 'número de mols', hoje é chamado 'quantidade de matéria' (N. do T.).

(a) (b) (c) (d)

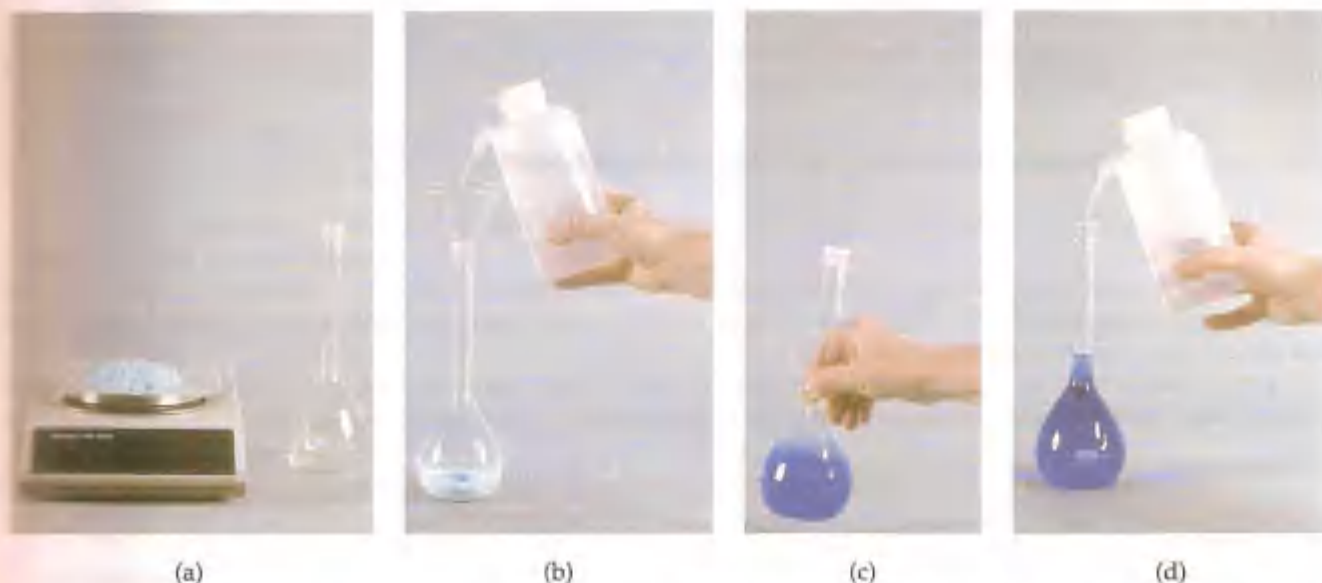



Figura 4.16 Procedimento para preparação de 0,250 L de uma solução de 1,00 mol/L de $CuSO_4$. (a) Pese 0,250 mol (39,9 g) de $CuSO_4$ (massa molecular = 159,6 *u*). (b) Coloque o $CuSO_4$ (soluto) em um balão volumétrico de 250 mL e adicione uma pequena quantidade de água. (c) Dissolva o soluto girando o balão. (d) Adicione mais água até a solução atingir a marca da calibração gravada no gargalo do balão. Agite o balão tampado para garantir uma mistura completa.

Expressando a concentração de um eletrólito

Quando um composto iônico se dissolve, a concentração relativa dos íons produzidos na solução depende da fórmula química desses compostos. Por exemplo, uma solução de 1,0 mol/L de NaCl tem 1,0 mol/L de íons Na^+ e 1,0 mol/L de íons Cl^-. Analogamente, uma solução 1,0 mol/L de Na_2SO_4 tem 2,0 mol/L de íons Na^+ e 1,0 mol/L de íons SO_4^{2-}. Portanto, a concentração de uma solução eletrolítica pode ser especificada em termos dos compostos utilizados para preparar a solução (1,0 mol/L de Na_2SO_4) ou em termos dos íons que a solução contém (2,0 mol/L de Na^+ e 1,0 mol/L de SO_4^{2-}).

COMO FAZER 4.12

Quais são as concentrações em quantidade de matéria dos íons presentes em uma solução aquosa de 0,025 mol/L de nitrato de cálcio?

Solução

Análise: dada a concentração do composto iônico usado para preparar a solução, pede-se determinar as concentrações dos íons na solução.

Planejamento: podemos usar os índices inferiores na fórmula química do composto para determinar as concentrações relativas dos íons.

Resolução: o nitrato de cálcio é constituído de íons cálcio (Ca^{2+}) e íons nitrato (NO_3^-); logo, sua fórmula química é $Ca(NO_3)_2$. Como existem dois íons NO_3^- para cada íon Ca^{2+} no composto, cada molécula de $Ca(NO_3)_2$ que se dissolve dissocia-se em 1 mol de Ca^{2+} e 2 mols de NO_3^-. Uma solução que tem 0,025 mol/L de $Ca(NO_3)_2$ tem 0,025 mol/L de Ca^{2+} e $2 \times 0{,}025$ mol/L = 0,050 mol/L de NO_3^-.

Conferência: a concentração de íons NO_3^- é duas vezes maior que a de íons Ca^{2+}, como o índice inferior 2 depois do NO_3^- na fórmula química sugere que deva ser.

PRATIQUE

Qual é a concentração em quantidade de matéria de íons K^+ em uma solução de 0,015 mol/L de carbonato de potássio?
Resposta: 0,030 mol/L de K^+.

Conversão entre concentração em quantidade de matéria, quantidade de matéria e volume

A definição de concentração em quantidade de matéria (Equação 4.33) contém três grandezas — concentração em quantidade de matéria, quantidade de matéria do soluto e litros de solução. Se conhecemos duas dessas três, podemos calcular a terceira. Por exemplo, se conhecemos a concentração em quantidade de matéria de uma solução, podemos calcular a quantidade de matéria do soluto em determinado volume. Conseqüentemente, a concen-

tração em quantidade de matéria é um fator de conversão entre volume da solução e quantidade de matéria do soluto. O cálculo da quantidade de matéria de HNO_3 em 2,0 L de uma solução de 0,200 mol/L de HNO_3 ilustra a conversão de volume em quantidade de matéria:

$$\text{Quantidade de matéria de } HNO_3 = (2{,}0\,\text{L de solução}) = \frac{0{,}200\ \text{mol de } HNO_3}{1\,\text{L de solução}}$$
$$= 0{,}40\ \text{mol de } HNO_3$$

Expressar a concentração em quantidade de matéria em mol/L de solução, como estamos fazendo, facilita o uso da análise dimensional nessa conversão. Assim, para obtermos quantidade de matéria, multiplicamos litros pela concentração em quantidade de matéria: mol = litros × mol/litros.

Para ilustrar a conversão de quantidade de matéria para volume, vamos calcular o volume de uma solução de 0,30 mol/L de HNO_3 necessário para fornecer 2,0 mol de HNO_3:

$$\text{Litros de solução} = (2{,}0\ \text{mol de } HNO_3)\left(\frac{1\,\text{L de solução}}{0{,}30\ \text{mol de } HNO_3}\right) = 6{,}7\,\text{L de solução}$$

Nesse caso, devemos usar a recíproca de concentração em quantidade de matéria na conversão: litros = mol × $1/c$.

COMO FAZER 4.13

Quantos gramas de Na_2SO_4 são necessários para preparar 0,350 L 0,500 mol/L de Na_2SO_4?

Solução

Análise: dados o volume da solução (0,350 L), sua concentração (0,500 mol/L) e a identidade do soluto (Na_2SO_4), pede-se calcular o número de gramas de soluto na solução.

Planejamento: podemos usar a definição de concentração em quantidade de matéria (Equação 4.33) para determinar a quantidade de matéria de soluto e converter a quantidade de matéria para gramas usando a massa molar do soluto:

$$c_{Na_2SO_4} = \frac{\text{quantidade de matéria de } Na_2SO_4}{\text{litros de solução}}$$

Resolução: calculando a quantidade de matéria de Na_2SO_4 e usando a concentração em quantidade de matéria e o volume da solução, obtém-se:

$$\text{Quantidade de matéria de } Na_2SO_4 = \text{litros da solução} \times c_{Na_2SO_4}$$
$$= 0{,}350\,\text{L de solução}\left(\frac{0{,}500\ \text{mol de } Na_2SO_4}{1\,\text{L de solução}}\right)$$
$$= 0{,}175\ \text{mol de } Na_2SO_4$$

Uma vez que a massa molar de Na_2SO_4 é 142 g, o número de gramas de Na_2SO_4 necessário é:

$$\text{Gramas de } Na_2SO_4 = (0{,}175\ \text{mol de } Na_2SO_4)\left(\frac{142\ \text{g de } Na_2SO_4}{1\ \text{mol de } Na_2SO_4}\right) = 24{,}9\text{g de } Na_2SO_4$$

Conferência: o valor da resposta, as unidades e o número de algarismos significativos são todos apropriados.

PRATIQUE

(a) Quantos gramas de Na_2SO_4 existem em 15 mL de Na_2SO_4 0,50 mol/L de Na_2SO_4? **(b)** Quantos mililitros de solução 0,50 mol/L de Na_2SO_4 são necessários para fornecer 0,038 mol desse sal?

Respostas: **(a)** 1,1 g; **(b)** 76 mL.

ANIMAÇÃO
Preparação de solução por diluição

Diluição

As soluções usadas rotineiramente em laboratórios são em geral compradas ou preparadas na forma concentrada (chamadas *soluções estoque*). O ácido clorídrico, por exemplo, é comprado como uma solução de 12 mol/L (HCl concentrado). As soluções de concentrações mais baixas podem, então, ser obtidas pela adição de água, processo chamado **diluição**.[3]

3 Ao diluir-se um ácido ou uma base concentrada, o ácido ou a base devem ser adicionados à água e diluídos adicionando-se mais água. Essa adição, feita diretamente a ácidos ou bases concentradas, pode causar respingamento por causa do intenso calor gerado.

Para ilustrar a preparação de uma solução diluída a partir de uma solução concentrada, vamos supor que queiramos preparar 250 mL (isto é, 0,250 L) de uma solução de 0,100 mol/L de $CuSO_4$ por diluição de uma solução estoque de 1,00 mol/L de $CuSO_4$. Quando o solvente é adicionado à solução, a quantidade de matéria do soluto permanece inalterada.

Quantidade de matéria de soluto antes da diluição = quantidade de matéria do soluto após a diluição [4.34]

Como sabemos tanto o volume quanto a concentração da solução diluída, podemos calcular a quantidade de matéria de $CuSO_4$ que ela contém.

$$\text{Quantidade de matéria na solução diluída} = (0{,}250\ \text{L de solução})\left(0{,}100\frac{\text{mol de CuSO}_4}{\text{L de solução}}\right) = 0{,}0250\ \text{mol de CuSO}_4$$

Agora podemos calcular o volume da solução concentrada necessário para fornecer 0,0250 mol de $CuSO_4$:

$$1\ \text{L de solução conc.} = (0{,}0250\ \text{mol de CuSO}_4)\left(\frac{1\ \text{L de solução}}{1{,}00\ \text{mol de CuSO}_4}\right) = 0{,}0250\ \text{L}$$

Essa diluição é obtida retirando-se 0,0250 L (isto é, 25,0 mL) da solução, 1,00 mol/L usando de uma pipeta, adicionando-a a um balão volumétrico de 250 mL e depois diluindo-a para o volume final de 250 mL, como mostrado na Figura 4.17. Observe que a solução diluída tem cor menos intensa que a solução concentrada.

Em situações de laboratório, cálculos desse tipo, são em geral feitos rapidamente com uma única equação que pode ser derivada, lembrando que a quantidade de matéria de soluto é a mesma tanto na solução concentrada como na diluída, e que a quantidade de matéria = concentração em quantidade de matéria × litros:

Quantidade de matéria do soluto na solução conc. = quantidade de matéria na solução diluída

$$c_{conc} \times V_{conc} = c_{dil} \times V_{dil} \qquad [4.35]$$

A concentração em quantidade de matéria de uma solução estoque mais concentrada (c_{conc}) é sempre maior do que a concentração em quantidade de matéria da solução diluída (c_{dil}). Uma vez que o volume da solução aumenta com a diluição, V_{dil} é sempre maior do que V_{conc}. Apesar de a Equação 4.35 estar derivada em termos de litros, qualquer unidade de volume pode ser usada, desde que a mesma unidade seja usada em ambos os lados da equação. Por exemplo, no cálculo que fizemos para a solução de $CuSO_4$, temos

$$(1{,}00\ \text{mol/L})(V_{conc}) = (0{,}100\ \text{mol/L})(250\ \text{mL})$$

Resolvendo para V_{conc}, obtém-se V_{conc} = 25,0 mL como anteriormente.

(a)

(b)

(c)

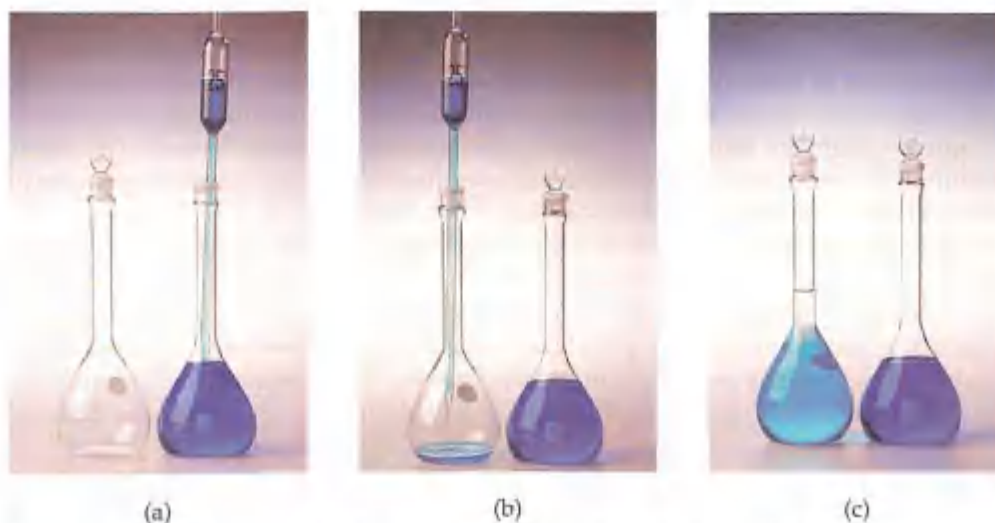



Figura 4.17 Procedimento para preparação de 250 mL de uma solução de 0,100 mol/L de $CuSO_4$ por diluição de uma solução de 1,00 mol/L de $CuSO_4$. (a) Tome 25,0 mL de uma solução de 1,00 mol/L com uma pipeta. (b) Adicione essa alíquota a um balão volumétrico de 250 mL. (c) Adicione água para diluir a solução até um volume total de 250 mL.

COMO FAZER 4.14

Quantos mililitros de 3,00 mol/L de H_2SO_4 são necessários para preparar 450 mL de H_2SO_4 0,10 mol/L de H_2SO_4?

Solução

Análise: precisamos diluir uma solução concentrada. Foram dados a concentração em quantidade de matéria de uma solução mais concentrada (3,0 mol/L) e o volume e a concentração em quantidade de matéria de uma solução mais diluída contendo o mesmo soluto (450 mL de uma solução de 0,10 mol/L). Devemos calcular o volume da solução concentrada necessário para preparar a solução diluída.

Planejamento: podemos calcular a quantidade de matéria do soluto, H_2SO_4, na solução diluída e em seguida calcular o volume da solução concentrada necessário para fornecer essa quantidade de soluto. Alternativamente, podemos aplicar diretamente a Equação 4.35. Vamos comparar os dois métodos.

Resolução: calculando a quantidade de matéria de H_2SO_4 na solução diluída:

$$\text{Quantidade de matéria de } H_2SO_4 \text{ na solução diluída} = (0{,}450 \text{ L de solução})\left(\frac{0{,}10 \text{ mol de } H_2SO_4}{1 \text{ L de solução}}\right) = 0{,}045 \text{ mol de } H_2SO_4$$

Calculando o volume da solução concentrada que contém 0,045 mol de H_2SO_4:

$$\text{L de solução conc.} = (0{,}045 \text{ mol de } H_2SO_4)\left(\frac{1 \text{ L de solução}}{3{,}0 \text{ mol de } H_2SO_4}\right) = 0{,}015 \text{ L de solução}$$

Convertendo litros para mililitros, obtêm-se 15 mL.

Se aplicarmos a Equação 4.35, conseguiremos o mesmo resultado:

$$(3{,}0 \text{ mol/L})(V_{conc}) = (0{,}10 \text{ mol/L})(450 \text{ mL})$$

$$V_{conc} = \frac{(0{,}10 \text{ mol/L})(450\text{mL})}{3{,}0 \text{ mol/L}} = 15 \text{ mL}$$

Qualquer que seja o método, vemos que se começarmos com 15 mL de solução de 3,0 mol/L de H_2SO_4 e a diluirmos para um volume total de 450 mL, obteremos a solução de 0,10 mol/L desejada.

Conferência: o cálculo do volume parece razoável porque um volume pequeno de uma solução concentrada é usado para preparar um volume grande de uma solução diluída.

PRATIQUE

(a) Qual é o volume de uma solução de nitrato de chumbo de 2,50 mol/L que contém 0,0500 mol de Pb^{2+}? **(b)** Quantos mililitros de uma solução de 5,0 mol/L de $K_2Cr_2O_7$ devem ser diluídos para preparar 250 mL de uma solução 0,10 de mol/L? **(c)** Se 10,0 mL de uma solução estoque de 10,0 mol/L de NaOH são diluídos para 250 mL, qual é a concentração da solução resultante?

Respostas: **(a)** 0,0200 L = 20,0 mL; **(b)** 5,0 mL; **(c)** 0,40 mol/L.

4.6 Estequiometria de soluções e análise química

Imagine que você tenha de determinar as concentrações de vários íons em uma amostra de água de um lago. Apesar de vários métodos instrumentais terem sido desenvolvidos para tais análises, reações químicas como as descritas nesse capítulo continuam a ser usadas. No Capítulo 3 aprendemos que se você sabe a equação química e a quantidade consumida de um reagente, é possível calcular as quantidades dos outros reagentes e produtos. Nesta seção exploraremos brevemente tais análises de soluções.

Lembre-se de que os coeficientes em uma equação balanceada fornecem a quantidade relativa de matéria de reagentes e produtos. (Seção 3.6) Para usar essa informação, devemos converter as quantidades de substâncias envolvidas em quantidade de matéria. Quando estamos trabalhando com gramas de substâncias, como estávamos fazendo no Capítulo 3, usamos a massa molar para fazer essa conversão. Entretanto, se trabalharmos com soluções de concentrações em quantidade de matéria conhecidas, usaremos a concentração e o volume para determinar a quantidade de matéria (quantidade de matéria do soluto = $c \times$ L). A Figura 4.18 resume esse método para usar estequiometria.

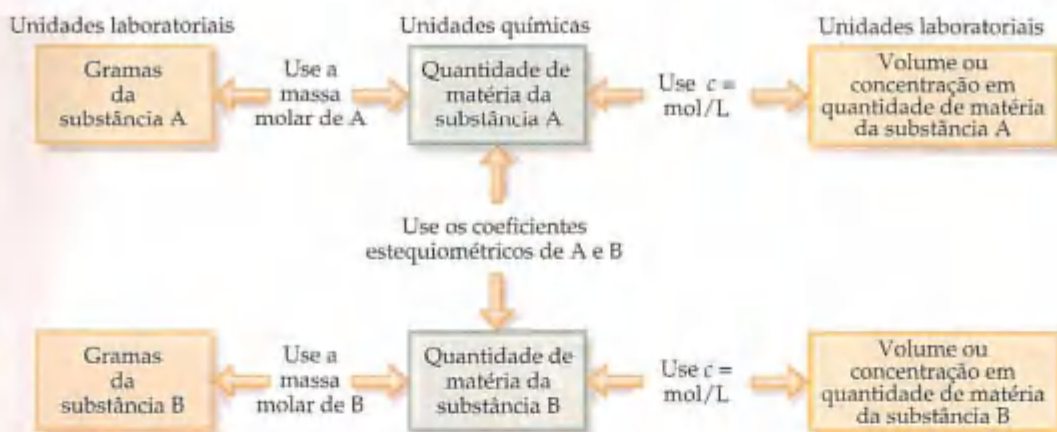



Figura 4.18 Esboço do procedimento usado para resolver problemas estequiométricos que envolvam unidades de massa medidas (laboratório), concentração (concentração em quantidade de matéria) ou volume.

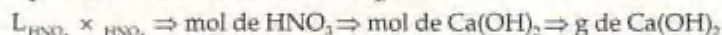
COMO FAZER 4.15

Quantos gramas de $Ca(OH)_2$ são necessários para neutralizar 25,0 mL de 1,00 mol/L de HNO_3?

Solução

Análise: os reagentes são um ácido, HNO_3, e uma base, $Ca(OH)_2$. O volume e a concentração em quantidade de matéria de HNO_3 são dados e pergunta-se quantos gramas de $Ca(OH)_2$ são necessários para neutralizar essa quantidade de HNO_3.

Planejamento: podemos usar a concentração em quantidade de matéria e o volume da solução de HNO_3 para calcular a quantidade de matéria de HNO_3. Usamos a equação balanceada para relacionar a quantidade de matéria de HNO_3 com a quantidade de matéria de $Ca(OH)_2$. Finalmente, podemos converter quantidade de matéria de $Ca(OH)_2$ para gramas. Essas etapas podem ser resumidas como a seguir:

$$L_{HNO_3} \times {}_{HNO_3} \Rightarrow \text{mol de } HNO_3 \Rightarrow \text{mol de } Ca(OH)_2 \Rightarrow \text{g de } Ca(OH)_2$$

Resolução: o produto da concentração em quantidade de matéria de uma solução pelo seu volume em litros dá a quantidade de matéria do soluto:

$$\text{Quantidade de matéria de } HNO_3 = L_{(HNO_3)} \times c_{(HNO_3)} = (0{,}0250\ L)\left(0{,}100\,\frac{\text{mol de } HNO_3}{L}\right)$$

$$= 2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol de } HNO_3$$

Como essa é uma reação de neutralização ácido–base, HNO_3 e $Ca(OH)_2$ reagem para formar H_2O e o sal contendo Ca^{2+} e NO_3^-:

$$2HNO_3(aq) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow 2H_2O(l) + Ca(NO_3)_2(aq)$$

Portanto, 2 mols de $HNO_3 \simeq 1$ mol de $Ca(OH)_2$.

Conseqüentemente,

$$\text{Gramas de } Ca(OH)_2 = (2{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol de } HNO_3)\left(\frac{1 \text{ mol de } Ca(OH)_2}{2 \text{ mol de } HNO_3}\right)\left(\frac{74{,}1 \text{ g de } Ca(OH)_2}{1 \text{ mol de } Ca(OH)_2}\right)$$

$$= 0{,}0926 \text{ g de } Ca(OH)_2$$

Conferência: o resultado é razoável. Um volume pequeno de ácido diluído requer apenas uma pequena quantidade de base para neutralizá-lo.

PRATIQUE

(a) Quantos gramas de NaOH são necessários para neutralizar 20,0 mL de uma solução de 0,150 mol/L de H_2SO_4?
(b) Quantos litros de $HCl(aq)$ são necessários para reagir completamente com 0,100 mol de $Pb(NO_3)_2(aq)$, formando um precipitado de $PbCl_2(s)$?

Respostas: **(a)** 0,240 g; **(b)** 0,400 L.

Titulações

Para determinar a concentração de determinado soluto em uma solução, os químicos geralmente realizam uma **titulação**, que envolve combinar uma amostra de solução com uma solução reagente de concentração

(a) (b) (c)

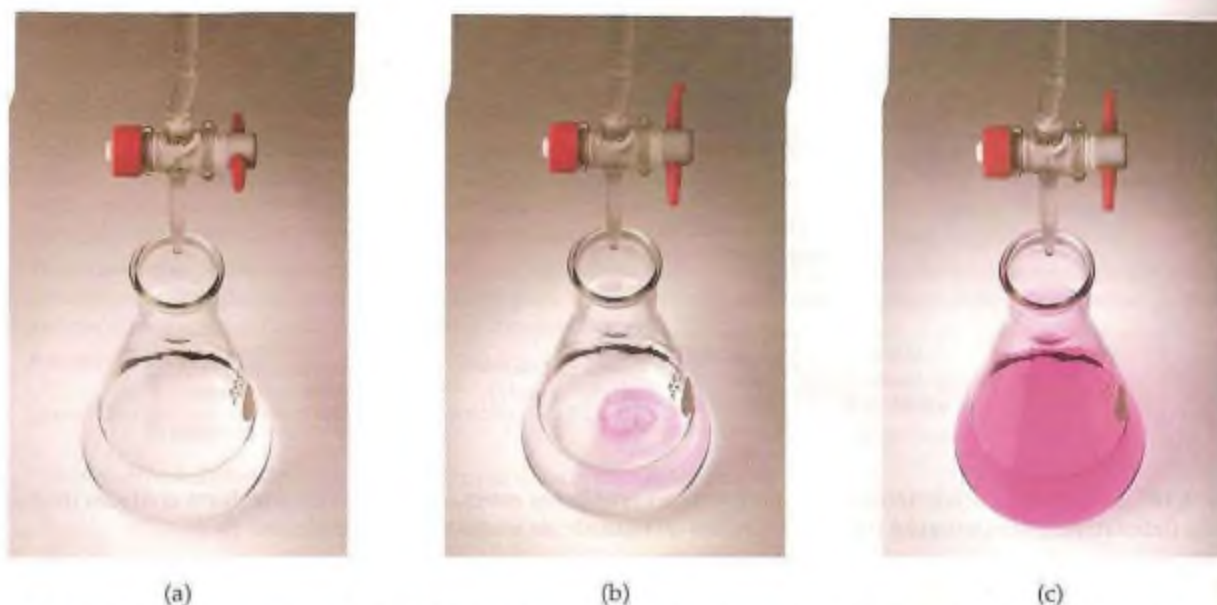



Figura 4.19 Mudança na aparência de uma solução contendo o indicador fenolftaleína quando a base é adicionada. Antes do ponto final, a solução é incolor (a). À medida que se aproxima do ponto final, uma cor rosa-claro se forma onde a base é adicionada (b). No ponto final, cor rosa clara se estende por toda a solução após agitação. Quanto mais base for adicionada, mais se intensifica da cor rosa (c).

ANIMAÇÃO
Titulação ácido–base

conhecida, chamada **solução padrão**. As titulações podem ser conduzidas usando reações ácido–base, precipitação ou oxirredução. Suponha que tenhamos uma solução de HCl com concentração desconhecida e uma solução de NaOH cuja concentração é 0,100 mol/L. Para determinar a concentração da solução de HCl, tomamos determinado volume dessa solução, digamos, 20,0 mL. Adicionamos lentamente a solução padrão de NaOH até que a reação de neutralização entre HCl e NaOH seja completa. O ponto no qual as quantidades estequiométricas se equivalem é conhecido como **ponto de equivalência** ou **ponto de viragem** da titulação.

ATIVIDADE
Titulação ácido–base

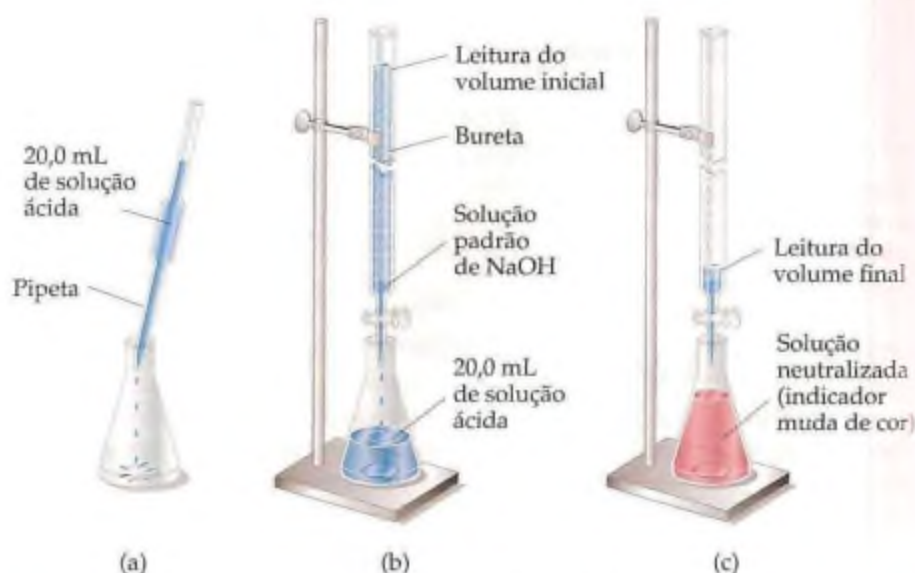
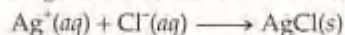



Figura 4.20 Procedimento para a titulação de ácido com uma solução padronizada de NaOH. (a) Uma quantidade conhecida de ácido é adicionada ao erlenmeyer. (b) Um indicador ácido–base é adicionado, e o NaOH padronizado é adicionado a partir de uma bureta. (c) O ponto de equivalência é sinalizado pela mudança de cor do indicador.

Para que se faça a titulação de uma solução desconhecida com uma solução padrão, é necessário encontrar alguma maneira de se determinar quando o ponto de equivalência da titulação foi atingido. Em uma titulação ácido-base, a tintura conhecida como fenolftaleína é incolor em soluções ácidas, mas rosa em soluções básicas. Se adicionamos fenolftaleína a uma solução desconhecida de ácido, a solução ficará incolor, como visto na Figura 4.19 (a). Podemos, então, adicionar base a partir de uma bureta até a solução praticamente de incolor tonar-se rosa, como visto na Figura 4.19(b). Essa mudança de cor indica que o ácido foi completamente neutralizado e que não existe mais ácido para reagir com a gota de base que fez com que a solução ficasse colorida. A solução, conseqüentemente, torna-se básica, e a tintura, rosa. A mudança de cor sinaliza o *ponto final* da titulação, que geralmente é muito próximo do ponto de equivalência. Deve-se ser cuidadoso ao escolher os indicadores cujos pontos finais correspondam ao ponto de equivalência da titulação. Abordaremos esse problema no Capítulo 17. O procedimento de titulação está resumido na Figura 4.20.

COMO FAZER 4.16

A quantidade de Cl^- em um reservatório de água é determinada titulando-se a amostra com Ag^+.

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

(a) Quantos gramas de íon cloreto existem em uma amostra de água se são necessários 20,2 mL de 0,100 mol/L de Ag^+ para reagir com todo o cloreto na amostra? **(b)** Se a amostra tem uma massa de 10,0 g, qual a porcentagem de Cl^- presente?

Solução

Análise: dados o volume (20,2 mL) e a concentração em quantidade de matéria (0,100 mol/L) de uma solução de Ag^+ e a equação química para a reação desse íon com o Cl^- na amostra, pede-se primeiro calcular o número de gramas de Cl^- na amostra e, em segundo, calcular a massa percentual de Cl^- na amostra.

(a) Planejamento: começamos usando o volume e a concentração em quantidade de matéria de Ag^+ para calcular a quantidade de matéria usada na titulação. Podemos usar a equação balanceada para determinar a quantidade de matéria de Cl^- e, a partir dela, as gramas de Cl^-.

Resolução:

$$\text{Quantidade de matéria de } Ag^+ = (20{,}2 \text{ mL de solução}) = \left(\frac{1 \text{ L de solução}}{1.000 \text{ mL de solução}}\right)\left(0{,}100 \frac{\text{mol de } Ag^+}{\text{L de solução}}\right)$$
$$= 2{,}02 \times 10^{-3} \text{ mol de } Ag^+$$

A partir da equação balanceada vemos que 1 mol de $Ag^+ \simeq 1$ mol de Cl^-. Usando essa informação e a massa molar do Cl, temos

$$\text{Gramas de } Cl^- = (2{,}02 \times 10^{-3} \text{ mol de } Ag^+)\left(\frac{1 \text{ mol de } Cl^-}{1 \text{ mol de } Ag^+}\right)\left(\frac{35{,}5 \text{ g de } Cl^-}{1 \text{ mol de } Cl^-}\right) = 7{,}17 \times 10^{-2} \text{ g de } Cl^-$$

(b) Planejamento: para calcular a porcentagem de Cl^- na amostra, comparamos o número de gramas de Cl^- nela, $7{,}17 \times 10^{-2}$ g, com a massa original da amostra, 10,0 g.

Resolução:

$$\%Cl^- = \frac{7{,}17 \times 10^{-2} \text{ g}}{10{,}0 \text{ g}} \times 100\% = 0{,}717\% \text{ de } Cl^-$$

Comentário: o íon cloreto é um dos íons mais comuns na água e no esgoto. A água do oceano contém 1,92% de Cl^-. Se ela terá um gosto salgado vai depender dos outros íons presentes. Se os únicos contra-íons são Na^+, o gosto salgado será detectado com uma concentração tão baixa quanto 0,03% de Cl^-.

PRATIQUE

Uma amostra de minério de ferro é dissolvida em ácido e o ferro é convertido a Fe^{2+}. A amostra é titulada com 47,20 mL de uma solução de 0,02240 mol/L de MnO_4^-. A reação de oxirredução que ocorre durante a titulação é a seguinte: $MnO_4^-(aq) + 5Fe^{2+}(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 5Fe^{3+}(aq) + 4\,H_2O(l)$. **(a)** Qual foi a quantidade de matéria de MnO_4^- adicionada à amostra? **(b)** Qual é a quantidade de matéria de Fe^{2+} existente na amostra? **(c)** Quantos gramas de ferro há na amostra? **(d)** Se a amostra tinha uma massa de 0,8890 g, qual é a porcentagem de ferro na amostra?

Respostas: **(a)** $1{,}057 \times 10^{-3}$ mol de MnO_4^-; **(b)** $5{,}286 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{2+}; **(c)** 0,2952 g; **(d)** 33,21%.

COMO FAZER 4.17

Um método comercial usado para descascar batatas é afundá-las em uma solução de NaOH por curto período, removê-las da solução e retirar a casca com jatos de água. A concentração do NaOH fica normalmente na faixa entre 3 e 6 mol/L. NaOH é analisado periodicamente. Em uma dessas análises, foram necessários 45,7 mL de 0,500c de H_2SO_4 para neutralizar 20,0 mL de uma amostra de solução de NaOH. Qual é a concentração da solução de NaOH?

Solução

Análise: dados o volume (45,7 mL) e a concentração em quantidade de matéria (0,500 mol/L) de uma solução de H_2SO_4 que reage por completo com 20,0 mL de uma amostra de NaOH, pede-se calcular a concentração em quantidade de matéria da solução de NaOH.

Planejamento: podemos usar o volume e a concentração em quantidade de matéria de H_2SO_4 para calcular a quantidade de matéria dessa substância. Usaremos essa quantidade e a equação balanceada para a reação para calcular a quantidade de matéria de NaOH. Finalmente, podemos usar a quantidade de matéria de NaOH e o volume dessa solução para calcular a concentração em quantidade de matéria.

Resolução: a quantidade de matéria de H_2SO_4 é dada pelo produto do volume pela concentração em quantidade de matéria dessa solução:

$$\text{Quantidade de matéria de } H_2SO_4 = (45{,}7 \text{ mL de solução})\left(\frac{1 \text{ L de solução}}{1.000 \text{ mL de solução}}\right)\left(0{,}500\ \frac{\text{mol de } H_2SO_4}{\text{L de solução}}\right)$$

$$= 2{,}28 \times 10^{-2} \text{ mol de } H_2SO_4$$

Os ácidos reagem com hidróxidos metálicos formando água e um sal. Portanto, a equação balanceada para a reação de neutralização é:

$$H_2SO_4(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + Na_2SO_4(aq)$$

De acordo com a equação balanceada, 1 mol de $H_2SO_4 \simeq 2$ mol de NaOH. Conseqüentemente,

$$\text{Quantidade de matéria de NaOH} = (2{,}28 \times 10^{-2} \text{ mols de } H_2SO_4)\left(\frac{2 \text{ mols de NaOH}}{1 \text{ mols de } H_2SO_4}\right)$$

$$= 4{,}56 \times 10^{-2} \text{ mol de NaOH}$$

Sabendo-se a quantidade de matéria de NaOH presente em 20,0 mL de solução, podemos calcular a concentração em quantidade de matéria:

Concentração em quantidade de matéria de NaOH =

$$= \frac{\text{quantidade de matéria de NaOH}}{\text{L de solução}} = \left(\frac{4{,}56 \times 10^{-2} \text{ mol de NaOH}}{20{,}0 \text{ mL de solução}}\right)\left(\frac{1000 \text{ mL de solução}}{1 \text{ L de solução}}\right)$$

$$= 2{,}28\ \frac{\text{mol de NaOH}}{\text{L de solução}} = 2{,}28 \text{ mol/L}$$

PRATIQUE

Qual é a concentração em quantidade de matéria de uma solução de NaOH se são necessários 48,0 mL dela para neutralizar 35,0 mL de 0,144 mol/L de H_2SO_4?

Respostas: 0,210 mol/L

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

Nota: os exercícios cumulativos exigem experiência dos capítulos anteriores bem como experiência do presente capítulo.

Uma amostra de 70,5 mg de fosfato de potássio é adicionada a 15,0 mL de 0,050 mol/L de nitrato de prata, resultando na formação de um precipitado. **(a)** Escreva a equação molecular para essa reação. **(b)** Qual é o reagente limitante na reação? **(c)** Calcule o rendimento teórico, em gramas, do precipitado formado.

Solução **(a)** Tanto o fosfato de potássio quanto o nitrato de prata são compostos iônicos. O fosfato de potássio contém os íons K^+ e PO_4^{3-}; logo, sua fórmula química é K_3PO_4. O nitrato de prata contém íons Ag^+ e NO_3^-; logo, sua fórmula química é $AgNO_3$. Uma vez que ambos os reagentes são eletrólitos fortes, a solução contém íons K^+, PO_4^{3-}, Ag^+ e NO_3^- antes de a reação acontecer. De acordo com as regras de solubilidade na Tabela 4.1, Ag^+ e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel; logo, Ag_3PO_4 precipitará da solução. Contrariamente, K^+ e NO_3^- permanecerão em solução porque KNO_3 é solúvel em água. Assim, a equação molecular balanceada para a reação é:

$$K_3PO_4(aq) + 3AgNO_3(aq) \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + 3KNO_3(aq)$$

(b) Para determinar o reagente limitante, devemos examinar a quantidade de matéria de cada reagente. (Seção 3.7) A quantidade de matéria de K_3PO_4 é calculada a partir da massa da amostra usando a massa molar como um fator de conversão. (Seção 3.4) A massa molar do K_3PO_4 é 3(39,1) + 31,0 + 4(16,0) = 212,3 g/mol. Convertendo miligramas para gramas e, a seguir, para quantidade de matéria, temos:

$$70{,}5 \text{ mg de } K_3PO_4 \left(\frac{10^{-3} \text{ g de } K_3PO_4}{1 \text{ mg de } K_3PO_4}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } K_3PO_4}{212{,}3 \text{ g de } K_3PO_4}\right) = 3{,}32 \times 10^{-4} \text{ mol de } K_3PO_4$$

Determinamos a quantidade de matéria de $AgNO_3$ a partir do volume e da concentração em quantidade de matéria da solução. (Seção 4.5) Convertendo mililitros para litros e, daí, para quantidade de matéria, temos:

$$(15{,}0 \text{ mL})\left(\frac{10^{-3} \text{ L}}{1 \text{ mL}}\right)\left(\frac{0{,}050 \text{ mol de } AgNO_3}{\text{L}}\right) = 7{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol de } AgNO_3$$

Comparando as quantidades dos dois reagentes, descobrimos que existem $(7{,}5 \times 10^{-4})/(3{,}32 \times 10^{-4}) = 2{,}3$ vezes mais quantidade de matéria de $AgNO_3$ que de K_3PO_4. Entretanto, de acordo com a equação balanceada, 1 mol de K_3PO_4 requer 3 mols de $AgNO_3$. Portanto, a quantidade de $AgNO_3$ é insuficiente para consumir o K_3PO_4, e o $AgNO_3$ é o reagente limitante.

(c) O precipitado é Ag_3PO_4, cuja massa molar é 3(107,9) + 31,0 + 4(16,0) = 418,7 g/mol. Para calcular o número de gramas de Ag_3PO_4 que poderia ser produzido nessa reação (o rendimento teórico), usamos a quantidade de matéria do reagente limitante, convertendo mol de $AgNO_3 \Rightarrow$ mol de $Ag_3PO_4 \Rightarrow$ g de Ag_3PO_4. Usamos os coeficientes da equação balanceada para converter mols de $AgNO_3$ para mols de Ag_3PO_4, e usamos a massa molar de Ag_3PO_4 para converter a quantidade de matéria dessa substância para gramas.

$$(7{,}5 \times 10^{-4} \text{ mol de } AgNO_3)\left(\frac{1 \text{ mol de } Ag_3PO_4}{3 \text{ mols de } AgNO_3}\right)\left(\frac{418{,}7 \text{ g de } Ag_3PO_4}{1 \text{ mol de } Ag_3PO_4}\right) = 0{,}10 \text{ g de } Ag_3PO_4$$

A resposta tem apenas dois algarismos significativos porque a quantidade de $AgNO_3$ é dada com dois algarismos significativos.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 4.1 As soluções nas quais a água é o meio dissolvente são chamadas **soluções aquosas**. O componente da solução que está em maior quantidade é o **solvente**. Os outros componentes são **solutos**.

Qualquer substância cuja solução aquosa contém íons é chamada **eletrólito**. Qualquer substância que forma uma solução que não contém íons é um **não-eletrólito**. Os eletrólitos que estão presentes em solução unicamente como íons são **eletrólitos fortes**, enquanto os que estão presentes parcialmente como íons e parcialmente como moléculas são **eletrólitos fracos**. Os compostos iônicos dissociam-se em íons quando dissolvidos e são eletrólitos fortes. A maioria dos compostos moleculares é não-eletrólita, apesar de alguns eletrólitos serem fracos, e poucos, eletrólitos fortes. Quando representamos a ionização de um eletrólito fraco em solução, usamos seta dupla, indicando que as reações direta e inversa podem atingir um balanço chamado de **equilíbrio químico**.

Seção 4.2 Reações de precipitação são aquelas nas quais se forma um produto insolúvel, chamado **precipitado**. As regras de solubilidade ajudam a determinar se um composto iônico será ou não solúvel em água. (A **solubilidade** de uma substância é a quantidade que se dissolve em certa quantidade de solvente.) As reações, como as de precipitação, nas quais os cátions e ânions parecem trocar de contra-íons, são chamadas **reações de dupla troca** ou **reações de metátese**.

As equações químicas podem ser escritas para mostrar se as substâncias em solução estão predominantemente na forma de íons ou moléculas. Quando as fórmulas químicas completas de todos os reagentes e produtos são usadas, a equação é chamada **equação molecular**. Uma **equação iônica completa** mostra todos os eletrólitos fortes dissolvidos na forma de seus íons componentes. Em uma **equação iônica simplificada**, íons que não se modificam durante a reação (**íons espectadores**) são omitidos.

Seção 4.3 Ácidos e bases são importantes eletrólitos. Os **ácidos** são doadores de prótons; eles aumentam a concentração de $H^+(aq)$ em soluções aquosas às quais são adicionados. As **bases** são receptoras de prótons; elas aumentam a concentração de $OH^-(aq)$ em soluções aquosas. Ácidos e bases que são eletrólitos fortes são chamados **ácidos fortes** e **bases fortes**, respectivamente. Os que são eletrólitos fracos são **ácidos fracos** e **bases fracas**. Quando soluções de ácidos e bases são misturadas, resultam em uma **reação de neutralização**. A reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz água e um **sal**. Gases também podem ser formados como resultado de reações ácido–base. A reação de um sulfeto com um ácido forma $H_2S(g)$; a reação entre um carbonato e um ácido forma $CO_2(g)$.

Seção 4.4 Oxidação é a perda de elétrons por uma substância, enquanto **redução** é o ganho de elétrons por uma substância. Os **números de oxidação** nos mantêm informados sobre os elétrons durante as reações químicas e são assinalados aos átomos pelo uso de regras específicas. A oxidação de um elemento resulta em aumento no número de oxidação, enquanto a redução é acompanhada por diminuição no número de oxidação. A oxidação é sempre acompanhada pela redução, produzindo **reações de oxirredução**, ou redox.

Muitos metais são oxidados pelo O_2, por ácidos e por sais. As reações redox entre metais e ácidos e entre metais e sais são chamadas **reações de deslocamento**. Os produtos dessas reações de deslocamento são sempre um elemento (H_2 ou metal) e um sal. A comparação entre tais reações permite-nos colocar os metais em ordem de facilidade de oxidação. A lista dos metais em ordem decrescente de facilidade de oxidação é chamada **série de atividade**. Qualquer metal na lista pode ser oxidado pelos íons metais (ou H^+) abaixo deles na série.

Seção 4.5 A composição de uma solução expressa as quantidades relativas de solvente e solutos que ela contém. Um das maneiras mais comuns de expressar a **concentração** de um soluto em uma solução é em termos de concentração em quantidade de matéria. A **concentração em quantidade de matéria** de uma solução é a quantidade de matéria do soluto por litros de solução. Ela torna possível a interconversão do volume de solução em quantidade de matéria do soluto. As soluções de concentração em quantidade de matéria conhecidas podem ser preparadas pesando-se o soluto e diluindo-o para um volume conhecido, ou por **diluição** de uma solução mais concentrada de concentração conhecida (como solução estoque. Adicionando-se solvente à solução de concentração conhecida (processo de diluição) diminui-se a concentração do soluto sem alterar sua quantidade de matéria na solução ($c_{conc} \times V_{conc} = c_{dil} \times V_{dil}$).

Seção 4.6 Nos processos chamados **titulação**, combinamos uma solução de concentração conhecida (uma **solução padrão**) com uma solução de concentração desconhecida no intuito de determinar a concentração desconhecida ou a quantidade de soluto na solução desconhecida. O ponto na titulação no qual quantidades estequimetricamente equivalentes são conciliadas é chamado de **ponto de equivalência**. Um **indicador** pode ser usado para mostrar o ponto final da titulação, que é muito próximo do ponto de equivalência.

Exercícios

Eletrólitos

4.1 Apesar de a água pura ser mau condutor de eletricidade, é aconselhável não se operar aparelhos elétricos perto dela. Por quê?

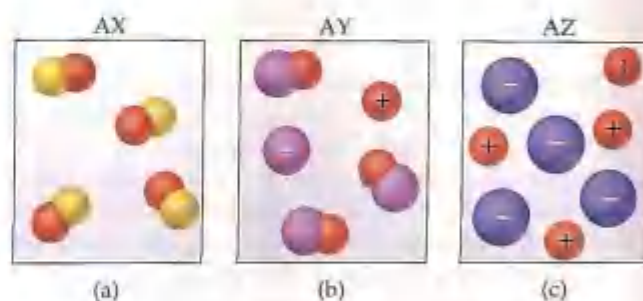
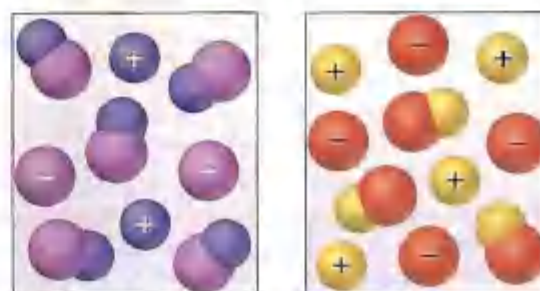
4.2 Quando perguntaram a um estudante qual a razão de uma solução de eletrólitos conduzir eletricidade, ele respondeu que é por causa do movimento de elétrons pela solução. O estudante está correto? Se não, qual a resposta correta?

4.3 Quando o metanol, CH_3OH, é dissolvido em água, obtém-se uma solução não-condutora. Quando o ácido acético, $HC_2H_3O_2$, dissolve-se em água, a solução é má condutora e de natureza ácida. Descreva o que acontece na dissolução nos dois casos e julgue as diferenças.

4.4 Aprendemos neste capítulo que muitos sólidos iônicos dissolvem-se em água como um eletrólito forte, isto é, como íons separados em solução. Quais as propriedades da água que facilitam esse processo?

4.5 Descreva como cada um dos seguintes eletrólitos fortes ionizam-se ou dissociam-se em íons na dissolução em água: **(a)** $ZnCl_2$; **(b)** HNO_3; **(c)** K_2SO_4; **(d)** $Ca(OH)_2$.

4.6 Descreva como cada um dos seguintes eletrólitos fortes ionizam-se ou dissociam-se em íons na dissolução em água: **(a)** MgI_2; **(b)** $Al(NO_3)_3$; **(c)** $HClO_4$; **(d)** $(NH_4)_2SO_4$.

4.7 As soluções aquosas de três substâncias diferentes, AX, AY e AZ, estão representadas pelos três diagramas a seguir. Identifique cada substância como um eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito.

4.8 Os dois diagramas representam soluções aquosas de duas substâncias diferentes, AX e BY. Essas duas substâncias são eletrólitos fortes, eletrólitos fracos ou não-eletrólitos? Qual você espera ser a melhor condutora de eletricidade? Explique.

4.9 O ácido fórmico, $HCHO_2$, é um eletrólito fraco. Quais partículas do soluto estão presentes na solução aquosa desse composto? Escreva a equação química para a ionização do $HCHO_2$.

4.10 A acetona, CH_3COCH_3, é um não-eletrólito; o ácido hipocloroso, HClO, é um eletrólito fraco e o cloreto de amônio, um eletrólito forte. **(a)** Quais são as partículas do soluto presentes em soluções aquosas de cada composto? **(b)** Se 0,1 mol de cada composto está dissolvido em solução, qual contém 0,2 mol de partículas de soluto, qual contém 0,1 mol de partículas de soluto e qual contém algo entre 0,1 e 0,2 mol de partículas de soluto?

Reações de precipitação e equações iônicas simplificadas

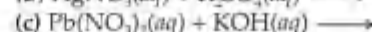
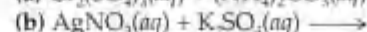
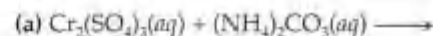
4.11 Usando as regras de solubilidade, diga se cada um dos seguintes compostos é solúvel ou insolúvel em água: **(a)** $NiCl_2$; **(b)** Ag_2S; **(c)** Cs_3PO_4; **(d)** $SrCO_3$; **(e)** $(NH_4)_2SO_4$.

4.12 Usando as regras de solubilidade, diga se cada um dos seguintes compostos é solúvel ou insolúvel em água: **(a)** $Ni(OH)_2$; **(b)** $PbSO_4$; **(c)** $Ba(NO_3)_2$; **(d)** $AlPO_4$; **(e)** $AgC_2H_3O_2$.

4.13 Ocorre precipitação quando soluções a seguir são misturadas? Caso ocorra, escreva a equação química balanceada para a reação. **(a)** Na_2CO_3 e $AgNO_3$; **(b)** $NaNO_3$ e $NiSO_4$; **(c)** $FeSO_4$ e $Pb(NO_3)_2$.

4.14 Identifique o precipitado (caso haja) formado quando as seguintes soluções são misturadas e escreva a equação balanceada para cada reação. **(a)** $Sn(NO_3)_2$ e NaOH; **(b)** NaOH e K_2SO_4; **(c)** Na_2S e $Cu(C_2H_3O_2)_2$.

4.15 Escreva as equações iônica completa e iônica simplificada para as reações que ocorrem quando cada uma das seguintes soluções são misturadas.
(a) $Na_2CO_3(aq)$ e $MgSO_4(aq)$
(b) $Pb(NO_3)_2(aq)$ e $Na_2S(aq)$
(c) $(NH_4)_3PO_4(aq)$ e $CaCl_2(aq)$

4.16 Escreva as equações iônicas simplificadas para as reações que ocorrem em cada um dos seguintes casos. Identifique o íon espectador em cada reação.
(a) $Cr_2(SO_4)_3(aq) + (NH_4)_2CO_3(aq) \longrightarrow$
(b) $AgNO_3(aq) + K_2SO_4(aq) \longrightarrow$
(c) $Pb(NO_3)_2(aq) + KOH(aq) \longrightarrow$

4.17 Amostras separadas de uma solução de um sal desconhecido são tratadas com soluções diluídas de HBr, H_2SO_4 e NaOH. Forma-se precipitado apenas com H_2SO_4. Qual dos seguintes cátions a solução poderia conter: K^+, Pb^{2+} ou Ba^{2+}?

4.18 Amostras separadas de uma solução de certo composto iônico desconhecido são tratadas com soluções diluídas de $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ e $BaCl_2$. Forma-se precipitado nos três casos. Qual dos seguintes poderia ser o ânion do sal desconhecido: Br^-; CO_3^{2-}; NO_3^-?

4.19 Caíram os rótulos de duas garrafas, uma contendo $Mg(NO_3)_2$ e a outra contendo $Pb(NO_3)_2$. Você dispõe de uma garrafa de H_2SO_4 diluído. Como você a usaria para testar uma alíquota de cada solução a fim de identificá-las?

4.20 Você sabe que uma garrafa sem rótulo contém: $AgNO_3$, $CaCl_2$ ou $Al_2(SO_4)_3$. Um amigo sugere que você teste uma alíquota da garrafa com $Ba(NO_3)_2$ e depois com NaCl. Qual o comportamento esperado quando cada um deles é adicionado à garrafa sem rótulo?

Reações ácido–base

4.21 Qual é a diferença entre: **(a)** ácido monoprótico e ácido diprótico; **(b)** ácido fraco e forte; **(c)** ácido e base?

4.22 Explique as seguintes observações: **(a)** NH_3 não contém íons OH^- e mesmo assim suas soluções aquosas são básicas; **(b)** HF é chamado de ácido fraco, mas mesmo assim é muito reativo; **(c)** apesar de o ácido sulfúrico ser uma eletrólito forte, uma solução aquosa de H_2SO_4 contém mais íons HSO_4^- do que íons SO_4^{2-}. Explique.

4.23 Classifique cada um dos seguintes itens como ácido forte, fraco ou base: **(a)** $HClO_4$; **(b)** $HClO_2$; **(c)** NH_3; **(d)** $Ba(OH)_2$.

4.24 Classifique cada um dos seguintes itens como ácido forte, fraco ou base: **(a)** CsOH; **(b)** H_3PO_4; **(c)** $HC_7H_5O_2$; **(d)** H_2SO_4.

4.25 Classifique cada uma das substâncias como um ácido, uma base, um sal ou nenhum desses. Indique se a substância existe em solução aquosa unicamente na sua forma molecular, só como íons ou como uma mistura de moléculas e íons. **(a)** HF; **(b)** acetonitrila, CH_3CN; **(c)** $NaClO_4$; **(d)** $Ba(OH)_2$.

4.26 Uma solução aquosa de um soluto desconhecido é testada com papel tornassol e descobre-se ser ácida. A solução é um condutor fraco comparado com uma solução de NaCl de mesma concentração. Qual das seguintes substâncias poderia ser o soluto desconhecido: KOH, NH_3, HNO_3, $KClO_2$, H_3PO_3, CH_3COCH_3 (acetona)?

4.27 Classifique cada uma das substâncias como um não-eletrólito, eletrólito fraco ou eletrólito forte em água: **(a)** H_2SO_3; **(b)** C_2H_5OH (etanol); **(c)** NH_3; **(d)** $KClO_3$; **(e)** $Cu(NO_3)_2$.

4.28 Classifique cada uma das substâncias como não-eletrólito, eletrólito fraco ou eletrólito forte em água: **(a)** HBrO; **(b)** HNO_3; **(c)** KOH; **(d)** CH_3COCH_3 (acetona); **(e)** $CoSO_4$; **(f)** $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarose).

4.29 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações moleculares e a seguir escreva a equação iônica simplificada para cada uma:
(a) $HBr(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow$
(b) $Cu(OH)_2(s) + HClO_4(aq) \longrightarrow$
(c) $Al(OH)_3(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$

4.30 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para cada uma das seguintes reações de neutralização:
(a) Ácido acético aquoso é neutralizado por hidróxido de potássio aquoso.
(b) Hidróxido de cromo(III) sólido reage com ácido nítrico.
(c) Ácido hipocloroso aquoso reage com hidróxido de cálcio aquoso.

4.31 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para as seguintes reações e identifique o gás formado em cada uma: **(a)** sulfeto de cádmio sólido reage com uma solução aquosa de ácido sulfúrico; **(b)** carbonato de magnésio sólido reage com uma solução aquosa de ácido perclórico.

4.32 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação que ocorre quando: **(a)** $CaCO_3$ sólido reage com uma solução aquosa de ácido nítrico; **(b)** sulfeto de ferro(II) reage com uma solução aquosa de ácido bromídrico.

4.33 Uma vez que o íon óxido é básico, óxidos metálicos reagem facilmente com ácidos. **(a)** Escreva a equação iônica simplificada para a seguinte reação: $FeO(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l)$. **(b)** Baseado no exemplo do item (a) escreva a equação iônica simplificada para a reação que ocorre entre o $NiO(s)$ e uma solução aquosa de ácido nítrico.

4.34 À medida que K_2O dissolve-se em água, o óxido reage com as moléculas de água para formar íons hidróxido. Escreva as equações molecular e iônica simplificadas para essa reação. Baseado nas definições de ácido e base, qual íon é a base nessa reação? Qual é o íon espectador na reação?

Reações de oxirredução

4.35 Defina oxidação e redução em termos de **(a)** transferência de elétrons e **(b)** números de oxidação.

4.36 Pode ocorrer oxidação sem redução? Explique

4.37 Em geral, onde estão localizados na tabela periódica os metais que sofrem oxidação com maior facilidade? Onde estão na tabela periódica os metais que têm menos facilidade de sofrer oxidação?

4.38 Por que platina e ouro são chamados metais nobres? Por que os metais alcalinos e alcalinos terrosos são chamados metais ativos?

4.39 Determine o número de oxidação para os elementos indicados em cada uma das seguintes substâncias: **(a)** S em SO_3; **(b)** C em $COCl_2$; **(c)** Mn em MnO_4^-; **(d)** Br em HBrO; **(e)** As em As_4; **(f)** O em K_2O_2.

4.40 Determine o número de oxidação para os elementos indicados em cada um dos seguintes compostos: **(a)** Ti em TiO_2; **(b)** Sn em $SnCl_3^-$; **(c)** C em $C_2O_4^{2-}$; **(d)** N em $(NH_4)_2SO_4$; **(e)** N em HNO_2; **(f)** Cr em $Cr_2O_7^{2-}$.

4.41 Qual elemento é oxidado e qual é reduzido nas seguintes reações?
(a) $Ni(s) + Cl_2(g) \longrightarrow NiCl_2(s)$
(b) $3Fe(NO_3)_2(aq) + 2Al(s) \longrightarrow 3Fe(s) + 2Al(NO_3)_3(aq)$
(c) $Cl_2(aq) + 2NaI(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2NaCl(aq)$
(d) $PbS(s) + 4H_2O_2(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4H_2O(l)$

4.42 Quais das seguintes reações são redox? Para as que são, indique qual elemento é oxidado e qual é reduzido. Para as que não são, indique se são reações de precipitação ou ácido–base.
(a) $Cu(OH)_2(s) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2H_2O(l)$
(b) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$
(c) $Sr(NO_3)_2(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow SrSO_4(s) + 2HNO_3(aq)$
(d) $4Zn(s) + 10\,H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \longrightarrow 4Zn^{2+}(aq) + N_2O(g) + 5H_2O(l)$

4.43 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para as reações de: **(a)** manganês com ácido sulfúrico; **(b)** cromo com ácido bromídrico; **(c)** estanho com ácido clorídrico; **(d)** alumínio com ácido fórmico, $HCHO_2$.

4.44 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para as reações de: **(a)** ácido clorídrico com níquel; **(b)** ácido sulfúrico com ferro; **(c)** ácido bromídrico com magnésio; **(d)** ácido acético $HC_2H_3O_2$, com zinco.

4.45 Baseado na série de atividade (Tabela 4.5), qual é o resultado de cada uma das seguintes reações?
(a) $Al(s) + NiCl_2(aq) \longrightarrow$
(b) $Ag(s) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow$
(c) $Cr(s) + NiSO_4(aq) \longrightarrow$
(d) $Mn(s) + HBr(aq) \longrightarrow$
(e) $H_2(g) + CuCl_2(aq) \longrightarrow$

4.46 Usando a série de atividade (Tabela 4.5), escreva equações químicas balanceadas para as seguintes reações. Se a reação não ocorre, simplesmente escreva NR. **(a)** Ferro metálico é adicionado a uma solução de nitrato de cobre(II); **(b)** zinco metálico é adicionado a uma solução de sulfato de magnésio; **(c)** ácido bromídrico é adicionado a estanho metálico; **(d)** gás hidrogênio é borbulhado em uma solução aquosa de cloreto de níquel(II); **(e)** alumínio metálico é adicionado a uma solução de sulfato de cobalto(II).

4.47 O cádmio metálico tende a formar íons Cd^{2+}. As seguintes observações foram feitas: (i) Quando uma fita de zinco metálico é colocada em $CdCl_2(aq)$, o cádmio metálico deposita-se na fita. (ii) Quando uma fita de cádmio metálico é colocada em $Ni(NO_3)_2(aq)$, o níquel metálico deposita-se na fita. **(a)** Escreva as equações iônicas simplificadas para explicar cada uma das observações feitas anteriormente. **(b)** O que você pode concluir sobre a posição do cádmio na série de atividade? **(c)** Que experimentos você precisaria realizar para localizar precisamente a posição do cádmio na série de atividade?

4.48 **(a)** Use as seguintes reações para preparar uma série de atividade para os halogênios: $Br_2(aq) + 2NaI(aq) \longrightarrow 2NaBr(aq) + I_2(aq)$; $Cl_2(aq) + 2NaBr(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + Br_2(aq)$. **(b)** Relacione as posições dos halogênios na tabela periódica com suas localizações na série de atividade. **(c)** Determine se ocorre reação quando os seguintes reagentes são misturados: $Cl_2(aq)$ e $KI(aq)$; $Br_2(aq)$ e $LiCl(aq)$.

Composição de soluções; concentração em quantidade de matéria

4.49 **(a)** A concentração de uma solução é propriedade intensiva ou extensiva? **(b)** Qual é a diferença entre 0,50 mol de HCl e 0,50 mol/L de HCl?

4.50 **(a)** Suponha que você prepare 500 mL de uma solução de 0,10 mol/L de um sal e o derrame. O que acontecerá com a concentração da solução que ficou no recipiente? **(b)** Um determinado volume de uma solução de 0,50 mol/L contém 4,5 g de um sal. Qual a massa desse sal presente no mesmo volume de uma solução de 2,50 mol/L?

4.51 **(a)** Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução que contém 0,0345 mol de NH_4Cl em exatos 400 mL de solução. **(b)** Qual é a quantidade de matéria de HNO_3 presente em 35,0 mL de uma solução de 2,20 mol/L de ácido nítrico? **(c)** Quantos mililitros de uma solução de 1,50 mol/L de KOH são necessários para fornecer 0,125 mol de KOH?

4.52 **(a)** Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução preparada pela dissolução de 0,145 mol de Na_2SO_4 em água suficiente para perfazer um volume exato de 750 mL de solução. **(b)** Qual a quantidade de matéria de $KMnO_4$ presente em 125 mL de uma solução de 0,0850 mol/L? **(c)** Quantos mililitros de uma solução 11,6 mol/L de HCl são necessários para obter 0,255 mol de HCl?

4.53 Calcule: **(a)** o número de gramas de soluto em 0,250 L de 0,150 mol/L; **(b)** a concentração em quantidade de matéria de uma solução contendo 4,75 g de $Ca(NO_3)_2$ em 0,200 L; **(c)** o volume em mililitros de Na_3PO_4 que contém 5,00 g do soluto.

4.54 **(a)** Quantos gramas de soluto estão presentes em 50,0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,850 mol/L? **(b)** Se 2,50 g de $(NH_4)_2SO_4$ são dissolvidos em água suficiente para perfazer 250 mL de solução, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução? **(c)** Quantos mililitros de $CuSO_4$ 0,387 mol/L contêm 1,00 g de soluto?

4.55 **(a)** O que terá a maior concentração de íon potássio: 0,20 mol/L de KCl, 0,15 mol/L de L, K_2CrO_4 ou 0,080 mol/L de K_3PO_4? **(b)** O que contém a maior quantidade de matéria de íons potássio: 30,0 mL de 0,15 mol/L de K_2CrO_4 ou 25,0 mL de 0,080 mol/L de K_3PO_4?

4.56 **(a)** Sem fazer cálculos detalhados, coloque as seguintes soluções em ordem crescente de concentração de íons Cl^-: 0,10 mol/L de $CaCl_2$, 0,15 mol/L de KCl, uma solução formada pela dissolução de 0,10 mol de NaCl em quantidade suficiente de água para perfazer 250 mL de solução. **(b)** O que contém a maior quantidade de matéria de íon cloreto: 40,0 mL de 0,35 mol/L de NaCl ou 25,0 mL de 0,25 mol/L de $CaCl_2$?

4.57 Indique a concentração de cada íon ou molécula presente nas seguintes soluções: **(a)** 0,14 mol/L de NaOH; **(b)** 0,25 mol/L de $CaBr_2$; **(c)** 0,25 mol/L de CH_3OH; **(d)** uma mistura de 50,0 mL de 0,10 mol/L de $KClO_3$ e 25,0 mL de 0,20 mol/L de Na_2SO_4. Suponha que os volumes sejam cumulativos.

4.58 Indique a concentração de cada íon presente na solução formada misturando-se: **(a)** 20 mL de 0,100 mol/L de HCl e 10,0 mL de 0,500 mol/L de HCl; **(b)** 15,0 mL de Na_2SO_4 0,300 mol/L e 10,0 mL de KCl 0,200 mol/L; **(c)** 3,50 g de NaCl em 50,0 mL de solução de 0,500mol/L de $CaCl_2$. (Suponha que os volumes sejam cumulativos.)

4.59 **(a)** Você tem uma solução estoque 14,8 mol/L de NH_3. Quantos mililitros dessa solução você diluiria para preparar 100,0 mL de uma solução de 0,250 mol/L de NH_3? **(b)** Se você tomar uma alíquota de 10,0 mL da solução estoque e diluir para um volume total de 0,250 L, qual será a concentração final da solução?

4.60 **(a)** Quantos mililitros de uma solução estoque de 12,0 mol/L de HNO_3 você terá de usar para preparar 0,500 L de 0,500 mol/L de HNO_3? **(b)** Se você diluir 25,0 mL da solução estoque para um volume final de 0,500 L, qual será a concentração da solução diluída?

4.61 **(a)** Começando com sacarose sólida, $C_{12}H_{22}O_{11}$, descreva como você prepararia 125 mL de uma solução de 0,150 mol/L de sacarose. **(b)** Descreva como você prepararia 400,0 mL de 0,100 mol/L de $C_{12}H_{22}O_{11}$, começando com 2,00 L de 1,50 mol/L de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

4.62 **(a)** Como você prepararia 100,0 mL de uma solução 0,200 mol/L de $AgNO_3$, começando com o soluto puro? **(b)** Um experimento pede que você use 250 mL de uma solução 1,0 mol/L de HNO_3. Tudo que você tem disponível é uma garrafa de HNO_3 6,0 mol/L. Como você prepararia a solução desejada?

[4.63] O ácido acético puro, conhecido como ácido acético glacial, é um líquido com densidade de 1,049 g/mL a 25 °C. Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução de ácido acético preparada pela dissolução de 20,0 mL de ácido acético glacial a 25 °C em quantidade suficiente de água para perfazer um volume de 250,0 mL de solução.

[4.64] Glicerol, $C_3H_8O_3$, é uma substância muito usada na fabricação de cosméticos, alimentos, anticongelantes e plásticos. O glicerol é um líquido solúvel em água com densidade de 1,2656 g/mL a 15 °C. Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução de glicerol preparada pela dissolução de 50,00 mL de glicerol a 15 °C em água suficiente para perfazer 250,00 mL de solução.

Estequiometria de soluções; titulações

4.65 Qual a massa de NaCl necessária para precipitar todos os íons prata presentes em 20,0 mL de solução de 0,100 mol/L de $AgNO_3$?

4.66 Qual é a massa de NaOH necessária para precipitar todos os íons Fe^{2+} de 25,0 mL de uma solução de 0,500 mol/L de $Fe(NO_3)_2$?

4.67 **(a)** Qual é o volume de uma solução de 0,115 mol/L de $HClO_4$ necessário para neutralizar 50,0 mL de 0,0875 mol/L de NaOH? **(b)** Qual o volume de 0,128 mol/L de HCl necessários para neutralizar 2,87 g de $Mg(OH)_2$? **(c)** Se 25,8 mL de $AgNO_3$ são necessários para precipitar todos os íons Cl^- em 785 mg de uma amostra de KCl (formando AgCl), qual é a concentração em quantidade de matéria da solução de $AgNO_3$? **(d)** Se são necessários 45,3 mL de uma solução de 0,108 mol de HCl para neutralizar uma solução de KOH, quantos gramas de KOH devem estar presentes na solução?

4.68 **(a)** Quantos mililitros de 0,120 mol/L de HCl são necessários para neutralizar completamente 50,0 mL de uma solução de 0,101 mol/L de $Ba(OH)_2$? **(b)** Quantos mililitros de 0,125 mol/L de H_2SO_4 são necessários para neutralizar 0,200 g de NaOH? **(c)** Se são necessários 55,8 mL de uma solução de $BaCl_2$ para precipitar todo o íon sulfato presente em 752 mg de uma amostra de Na_2SO_4, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução? **(d)** Se 42,7 mL de uma solução de 0,208 mol/L são necessários para neutralizar uma solução de $Ca(OH)_2$, quantos gramas de $Ca(OH)_2$ devem estar presentes na solução?

4.69 Derrama-se um pouco de ácido sulfúrico em uma bancada do laboratório. Pode-se neutralizá-lo espalhando bicarbonato de sódio sobre ele e, em seguida, enxugando a solução resultante. O bicarbonato de sódio reage com o ácido sulfúrico da seguinte maneira:

$$2NaHCO_3(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l) + 2CO_2(g)$$

O bicarbonato de sódio é adicionado até que a efervescência causada pela formação de $CO_2(g)$ pare. Se 27 mL de 6,0 mol/L de H_2SO_4 foi derramado, qual massa mínima de $NaHCO_3$ deve ser adicionada ao derramamento para neutralizar o ácido?

4.70 O odor característico do vinagre deve-se ao ácido acético, $HC_2H_3O_2$. O ácido acético reage com o hidróxido de sódio da seguinte maneira:

$$HC_2H_3O_2(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NaC_2H_3O_2(aq)$$

Se 2,50 mL de vinagre necessitam de 35,5 mL de 0,102 mol/L de NaOH para atingir o ponto de equivalência em uma titulação, quantos gramas de ácido acético estão presentes em uma amostra de 1,00 qt de vinagre?

4.71 Uma amostra de $Ca(OH)_2$ sólido é agitada em água a 30 °C até que a solução contenha o máximo possível de $Ca(OH)_2$ dissolvido. Retirou-se uma amostra de 100 mL dessa solução e titulou-se com HBr $5,00 \times 10^{-2}$ mol/L. São necessários 48,8 mL da solução ácida para a neutralização. Qual é a concentração em quantidade de matéria da solução de $Ca(OH)_2$? Qual é a solubilidade do $Ca(OH)_2$ em água, a 30 °C, em gramas de $Ca(OH)_2$ por 100 mL de solução?

4.72 No laboratório dissolve-se 7,52 g de $Sr(NO_3)_2$ em água suficiente para perfazer 0,750 mL. Uma alíquota de 0,100 L é retirada dessa solução estoque e titulada com uma solução 0,0425 mol/L de Na_2CrO_4. Qual o volume da solução de Na_2CrO_4 necessário para precipitar todo o íon $Sr^{2+}(aq)$ como $SrCrO_4$?

4.73 100,0 mL de uma solução de 0,200 mol/L de KOH é misturado com 200,0 mL de 0,150 mol/L de $NiSO_4$. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação que ocorre. **(b)** Qual o precipitado formado? **(c)** Qual é o reagente limitante? **(d)** Quantos gramas de precipitado são formados? **(e)** Qual é a concentração de cada íon que continua em solução?

4.74 Prepara-se uma solução misturando-se 12,0 g de NaOH e 75,0 mL de 0,200 mol/L de HNO_3. **(a)** Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre entre os solutos. **(b)** Calcule a concentração de cada íon que permanece em solução. **(c)** A solução resultante é ácida ou básica?

[4.75] Uma amostra de 0,5895 g de hidróxido de magnésio impuro é dissolvida em 100,0 mL de uma solução de 0,205 mol/L de HCl. Necessita-se então de 19,85 mL de 0,102 mol/L de NaOH para neutralizar o excesso de ácido. Calcule a porcentagem em massa de hidróxido de magnésio na amostra, supondo que ele é a única substância que reage com a solução de HCl.

[4.76] Uma amostra de 1,452 g de pedra de calcário é pulverizada para ser tratada com 25,00 mL de uma solução de 1,035 mol/L de HCl. Necessita-se de 15,25 mL de NaOH 0,1010 mol/L para neutralizar o excesso de ácido. Calcule a porcentagem em massa de carbonato e cálcio na pedra, supondo que ele é a única substância que reage com a solução de HCl.

Exercícios adicionais

4.77 A foto a seguir mostra a reação entre uma solução de $Cd(NO_3)_2$ e uma solução de Na_2S. Qual é o precipitado formado? Quais íons permanecem em solução? Escreva a equação iônica simplificada para a reação.

4.78 Vamos supor que você tenha uma solução que contém alguns ou todos os seguintes cátions: Ni^{2+}, Ag^+, Sr^{2+} e Mn^{2+}. A adição de solução de HCl provoca a formação de um precipitado. Após filtrá-lo, uma solução de H_2SO_4 é adicionada à solução resultante e outro precipitado se forma. Ele é filtrado, e uma solução de NaOH é adicionada à solução resultante. Não se observa nenhum precipitado. Quais íons estão presentes em cada um dos precipitados? Qual dos íons listados antes deve estar ausente da solução original?

4.79 Você decide investigar algumas das regras de solubilidade de dois íons que não estão relacionados na Tabela 4.1, o íon cromato (CrO_4^{2-}) e o íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$). São dadas as soluções (A, B, C, D) de quatro sais solúveis:

Solução	Soluto	Cor da solução
A	Na_2CrO_4	Amarela
B	$(NH_4)_2C_2O_4$	Incolor
C	$AgNO_3$	Incolor
D	$CaCl_2$	Incolor

Quando essas soluções são misturadas, observa-se o seguinte:

Número do experimento	Soluções misturadas	Resultado
1	A + B	Não forma precipitado, solução amarela
2	A + C	Forma precipitado vermelho
3	A + D	Não forma precipitado, solução amarela
4	B + C	Forma precipitado branco
5	B + D	Forma precipitado branco
6	C + D	Forma precipitado branco

(a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação que ocorre em cada um dos experimentos. **(b)** Identifique o precipitado formado, quando ocorre, em cada um dos experimentos. **(c)** Baseado nessas informações limitadas, qual íon tende a formar os sais mais solúveis, cromato ou oxalato?

4.80 Os antiácidos são muito usados para aliviar a dor e promover a cura no tratamento de úlceras. Escreva as equações iônicas simplificadas e balanceadas para as reações entre o $HCl(aq)$ no estômago e cada uma das seguintes substâncias usadas nos vários antiácidos: **(a)** $Al(OH)_3(s)$; **(b)** $Mg(OH)_2(s)$; **(c)** $MgCO_3(s)$; **(d)** $NaAl(CO_3)(OH)_2(s)$; **(e)** $CaCO_3$.

[4.81] Sais de íons sulfito, SO_3^{2-}, reagem de maneira similar aos carbonatos. **(a)** Determine a fórmula química e o nome do ácido fraco que se forma quando o íon sulfito reage com ácidos. **(b)** O ácido formado no item (a) decompõe-se para formar água e gás insolúvel. Determine a fórmula molecular e o nome do gás formado. **(c)** Use um livro de dados tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para confirmar que a substância do item (b) é um gás nas condições normais de temperatura ambiente. **(d)** Escreva equações iônicas simplificadas e balanceadas da reação de $HCl(aq)$ com (i) $Na_2SO_3(aq)$, (ii) $Ag_2SO_3(s)$, (iii) $KHSO_3(s)$ e (iv) $ZnSO_3(aq)$.

4.82 A produção comercial de ácido nítrico envolve as seguintes reações químicas:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

(a) Quais dessas reações são redox? **(b)** Em cada reação redox, identifique o elemento que sofre oxidação e o elemento que sofre redução.

4.83 Use a Tabela 4.5 para determinar qual dos seguintes íons pode ser reduzido para a forma metálica reagindo com o zinco: **(a)** $Na^+(aq)$; **(b)** $Pb^{2+}(aq)$; **(c)** $Mg^{2+}(aq)$; **(d)** $Fe^{2+}(aq)$; **(e)** $Cu^{2+}(aq)$; **(f)** $Al^{3+}(aq)$. Escreva a equação iônica balanceada para cada reação que ocorra.

4.84 O íon titânio(IV), Ti^{4+}, pode ser reduzido a Ti^{3+} por adição cuidadosa de zinco metálico. **(a)** Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para esse processo. **(b)** Seria apropriado usar essa reação como uma maneira de incluir o titânio na série de atividade da Tabela 4.5? Justifique sua resposta.

[4.85] O lantânio metálico forma cátions com carga 3+. Considere as seguintes observações sobre a química do lantânio: quando o lantânio metálico é exposto ao ar, forma-se um sólido branco (composto A) que contém lantânio e um outro elemento. Quando o lantânio metálico é adicionado à água, observam-se bolhas de gás e um sólido branco (composto B) diferente é formado. Tanto A quanto B dissolvem-se em ácido clorídrico para resulta em solução límpida. Quando a solução de A ou de B é evaporada, obtém-se um sólido branco (composto C). Se o composto C é dissolvido em água e ácido sulfúrico é adicionado, um precipitado branco (composto D) é formado. **(a)** Proponha a identidade para as substâncias A, B, C e D. **(b)** Escreva as equações iônicas simplificadas para todas as reações descritas. **(c)** Baseado nas observações apresentadas, o que pode ser dito sobre a posição do lantânio na série de atividade (Tabela 4.5)?

4.86 Uma amostra de 25,0 mL de 1,00 mol/L de KBr e uma amostra de 75,0 mL de 0,800 mol/L de KBr são misturadas. A solução é aquecida para evaporar a água até o volume total de 50,0 mL. Qual é a concentração em quantidade de matéria de KBr na solução final?

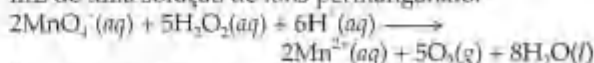
4.87 Calcule a concentração em quantidade de matéria da solução preparada misturando-se: **(a)** 50,0 mL de 0,200 mol/L de NaCl e 75,0 mL de 0,100 mol/L de NaCl; **(b)** 24,5 mL de 1,50 mol/L de NaOH e 25,5 mL de 0,750 mol/L de NaOH. (suponha que os volumes sejam cumulativos.)

4.88 Usando técnicas de química analítica moderna, é possível detectar íons sódio em concentrações tão baixas quanto 50 pg/mL. Qual é esse limite de detecção expresso em: **(a)** concentração em quantidade de matéria de Na^+; **(b)** íons Na^+ por centímetro cúbico?

4.89 A água dura contém Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{2+}, os quais interferem com a ação do sabão e deixam uma cobertura insolúvel no interior de recipientes e canos quando aquecidos. Amaciantes de água substituem esses íons por Na^+. Se $1,0 \times 10^3$ L de água dura contêm 0,010 mol/L de Ca^{2+} e 0,0050 mol/L de Mg^{2+}, qual a quantidade de matéria de Na^+ necessária para substituir esses íons?

4.90 O ácido tartárico, $H_2C_4H_4O_6$, tem dois hidrogênios ácidos. O ácido está normalmente presente em vinhos e precipita da solução à medida que o vinho envelhece. Uma solução contendo uma concentração desconhecida de ácido tartárico é titulada com NaOH. São necessários 22,62 mL de uma solução de 0,2000 mol/L de NaOH para titular os dois prótons ácidos em 40,0 mL de uma solução de ácido tartárico. Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para a reação de neutralização e calcule a concentração em quantidade de matéria da solução de ácido tartárico.

4.91 A concentração de peróxido de hidrogênio em uma solução é determinada titulando-se uma amostra de 10,0 mL de uma solução de íons permanganato.

$$2MnO_4^-(aq) + 5H_2O_2(aq) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5O_2(g) + 8H_2O(l)$$

Se são necessários 13,5 mL de uma solução de 0,109 mol/L de MnO_4^- para se atingir o ponto de equivalência, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução de peróxido de hidrogênio?

[4.92] Uma amostra sólida de $Zn(OH)_2$ é adicionada a 0,400 L de solução aquosa de HBr. A solução que sobra ainda é ácida. Ela é titulada com uma solução de NaOH 0,500 mol/L e necessita de 98,5 mL da solução de NaOH para atingir o ponto de equivalência. Qual a massa de $Zn(OH)_2$ que foi adicionada à solução de HBr?

Exercícios cumulativos

4.93 Calcule o número de íons sódio em 1,00 mL de uma solução de 0,0100 mol/L de fosfato de sódio.

4.94 **(a)** Por titulação, 15,0 mL de 0,1008 mol/L de hidróxido de sódio são necessários para neutralizar uma amostra de 0,2053 g de um ácido orgânico. Qual será a massa molar do ácido se ele for monoprótico? **(b)** Uma análise elementar do ácido indica que ele é composto de 5,89% de H, 70,6% de C e 23,5% de O em massa. Qual é a fórmula molecular?

4.95 Uma amostra de 6,977 g de certa mistura foi analisada para íon bário pela adição de um pequeno excesso de ácido sulfúrico a uma solução aquosa da amostra. A reação resultante produziu um precipitado de sulfato de bário, que foi coletado por filtração, lavado, secado e pesado. Se 0,4123 g de sulfato de bário foi obtido, qual era a porcentagem em massa de bário na amostra?

[4.96] Um caminhão tanque carregando $5,0 \times 10^3$ kg de solução de ácido sulfúrico concentrado tomba e derrama sua carga. Se o ácido sulfúrico é 95,0% de H_2SO_4 em massa e tem densidade de 1,84 g/mL, quantos quilogramas de carbonato de sódio devem ser adicionados para neutralizar o ácido?

4.97 Uma amostra de 5,53 g de $Mg(OH)_2$ é adicionada a 25,0 mL de 0,200 mol/L de HNO_3. **(a)** Escreva a equação química para a reação que ocorre. **(b)** Qual é o reagente limitante na reação? **(c)** Qual a quantidade de matéria de $Mg(OH)_2$, HNO_3 e $Mg(NO_3)_2$ presente após o término da reação?

4.98 Uma amostra de 1,50 g de nitrato de chumbo(II) é misturada com 125 mL de uma solução de 0,100 mol/L de sulfato de sódio. **(a)** Escreva a equação química para a reação que ocorre. **(b)** Qual é o reagente limitante na reação? **(c)** Quais são as concentrações de todos os íons que permanecem em solução depois que a reação termina?

4.99 Uma mistura contém 89,0% de NaCl, 1,5% de $MgCl_2$ e 8,5% de Na_2SO_4 em massa. Qual é a concentração em quantidade de matéria de íons Cl^- na solução formada pela dissolução de 7,50 g da mistura em quantidade suficiente de água para perfazer um volume de 500,0 mL de solução?

[4.100] A concentração média de íon brometo na água do mar é 65 mg de íon brometo por kg de água do mar. Qual será a concentração em quantidade de matéria de íon brometo se a densidade da água do mar for 1,025 g/mL?

[4.101] A percentagem em massa de íon cloreto em uma amostra de água do mar foi determinada por titulação com nitrato de prata, precipitando cloreto de prata. Foram necessários 42,58 mL de uma solução de 0,2997 mol/L de nitrato de prata para atingir o ponto de equivalência na titulação. Qual será a porcentagem em massa de íon cloreto na água do mar se sua densidade for 1,025 g/mL?

4.102 O arsênio presente em 1,22 g de uma amostra de pesticida foi convertido para AsO_4^{3-} através de tratamento químico apropriado. Ele foi então titulado usando Ag^+ para formar Ag_3AsO_4 como um precipitado. **(a)** Qual é o estado de oxidação do As em AsO_4^{3-}? **(b)** Dê o nome a Ag_3AsO_4 por analogia ao composto correspondente contendo fósforo no lugar do arsênio. **(c)** Se foram necessários 25,0 mL de 0,102 mol/L de Ag^+ para atingir o ponto de equivalência nessa titulação, qual é a massa percentual de arsênio no pesticida?

[4.103] Um comprimido de 500 mg de um antiácido contendo $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ e um 'veículo' inerte foi dissolvido em 50,0 mL de 0,500 mol/L de HCl. A solução resultante, que é ácida, precisou de 30,9 mL de 0,255 mol/L de NaOH para ser neutralizada. **(a)** Calcule a quantidade de matéria de íons OH^- no comprimido. **(b)** Se o comprimido contém 5,0% de 'veículo', quantos miligramas de $Mg(OH)_2$ e quantos miligramas de $Al(OH)_3$ o comprimido contém?

[4.104] Leis federais norte-americanas colocam um limite máximo de 50 partes por milhão (ppm) de NH_3 no ar de um ambiente de trabalho (isto é, 50 moléculas de $NH_3(g)$ para cada milhão de moléculas de ar). O ar de uma indústria foi borbulhado em uma solução contendo $1,00 \times 10^2$ mL de 0,0105 mol/L de HCl. O NH_3 reage com o HCl como a seguir:

$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

Depois de borbulhar o ar na solução ácida por 10,0 min a uma vazão de 10,0 L/min, o ácido foi titulado. O ácido restante precisou de 13,1 mL de NaOH 0,0588 mol/L para atingir o ponto de equivalência. **(a)** Quantos gramas de NH_3 foram borbulhados na solução ácida? **(b)** Qual a concentração, em ppm, de NH_3 presente no ar? (O ar tem densidade de 1,20 g/L e massa molar média de 29,0 g/mol nas condições do experimento.) **(c)** Essa indústria está em conformidade com a legislação?

Capítulo 5

Termoquímica

(a)

(b)

Figura 5.1 A energia pode ser usada para atingir dois tipos básicos de objetivos: (a) trabalho é a energia usada para fazer com que um objeto se mova. (b) Calor é a energia usada para fazer com que a temperatura de um objeto aumente.

5.1 A natureza da energia

Nossa abordagem sobre termodinâmica utilizará os conceitos de *energia*, *trabalho* e *calor*. Apesar de esses termos serem familiares para nós (Figura 5.1), precisaremos desenvolver algumas definições precisas para nossa abordagem. Em particular, precisamos examinar as formas em que a matéria pode possuir energia e como esta pode ser transferida de uma parte da matéria para outra.

Energia cinética e energia potencial

Objetos, sejam eles bolas de tênis ou moléculas, podem possuir **energia cinética**, a energia de movimento. A magnitude da energia cinética, E_c, de um objeto depende de sua massa, m, e de sua velocidade, v:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \qquad [5.1]$$

A Equação 5.1 mostra que a energia cinética de um objeto aumenta com o aumento da velocidade. Por exemplo, um carro se deslocando com velocidade igual a 80 quilômetros por hora (km/h) tem energia cinética maior do que quando se move a 64 km/h. Além disso, para certa velocidade, a energia cinética aumenta com o aumento da massa. Por exemplo, uma caminhonete grande viajando com uma velocidade de 88 km/h tem energia cinética maior do que a de um carro pequeno viajando com a mesma velocidade, porque a caminhonete tem maior massa que o carro. Os átomos e moléculas têm massa e estão em movimento. Portanto, eles têm energia cinética, apesar de ela não ser tão aparente quanto a energia cinética de objetos maiores.

Um objeto pode, também, possuir outra forma de energia, chamada **energia potencial**, em virtude de sua posição em relação a outros objetos. A energia potencial surge quando há uma força operando no objeto. A força desse tipo mais conhecida é a gravidade. Imagine uma ciclista no alto de uma colina, como ilustrado na Figura 5.2. A gravidade atua sobre ela e sua bicicleta, exercendo uma força direcionada para o centro da Terra. No topo da colina, a ciclista e sua bicicleta possuem certa energia potencial devido à sua elevação. A energia potencial é dada pela expressão mgh, onde m é a massa do objeto em questão (nesse caso, a ciclista e sua bicicleta), h é a altura relativa do objeto a uma altura de referência qualquer e g é a aceleração da gravidade, 9,8 m/s^2. Uma vez em movimento, sem nenhum outro esforço de sua parte, a ciclista ganha velocidade enquanto a bicicleta desce a colina. Sua energia potencial diminui à medida que ela desce, mas a energia não desaparece simplesmente. É convertida em outras formas de energia, principalmente em energia cinética, a energia do movimento. Além disso, existe atrito entre os pneus da bicicleta e o solo, e atrito durante o movimento através do ar, o que gera uma quantidade de calor. Esse exemplo ilustra que as formas de energia são convertíveis. Teremos mais a falar sobre convertibilidade de energia e natureza do calor mais adiante.

Figura 5.2 Uma bicicleta no topo de uma colina (*esquerda*) tem uma energia potencial alta. Sua energia potencial em relação à base da colina é mgh, onde m é a massa da ciclista e sua bicicleta, h é sua altura em relação à base da colina e g é a constante gravitacional, 9,8 m/s^2. À medida que a bicicleta desce a colina (*direita*), a energia potencial é convertida em energia cinética, portanto a energia potencial é mais baixa na base da colina do que no topo.

A gravidade é um tipo de força importante para objetos grandes, como a ciclista e a Terra. A química, no entanto, trata principalmente de objetos extremamente pequenos — átomos e moléculas —, de forma que as forças gravitacionais têm papel desprezível na maneira como esses objetos microscópicos interagem. Mais importantes são as forças que surgem com as variações elétricas. Uma das mais importantes formas de energia potencial para os propósitos da química é a *energia eletrostática*, que surge das interações entre partículas carregadas. A energia potencial eletrostática, E_{eletr}, é proporcional às cargas elétricas dos dois objetos que estão interagindo, Q_1 e Q_2, e inversamente proporcional à distância que os separa:

$$E_{eletr} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [5.2]$$

Aqui k é simplesmente uma constante de proporcionalidade, $8{,}99 \times 10^9$ J m/C^2 (C é o Coulomb, uma unidade de carga elétrica. (Seção 2.2)). Quando Q_1 e Q_2 têm o mesmo sinal (por exemplo, os dois são positivos), as duas cargas se repelem, e E_{eletr} é positiva. Quando eles têm sinais contrários, eles se atraem, e E_{eletr} é negativa. Veremos, à medida que progredirmos, que as energias mais estáveis são representadas por valores mais baixos ou negativos. Ao lidar com objetos em nível molecular, as cargas elétricas Q_1 e Q_2 possuem geralmente a mesma ordem de grandeza da carga do elétron ($1{,}60 \times 10^{-19}$ C).

Um de nossos objetivos na química é relacionar as variações de energia que vemos no mundo macroscópico com a energia cinética ou potencial das substâncias em nível atômico ou molecular. Muitas substâncias, por exemplo, combustíveis, liberam energia quando reagem. A *energia química* dessas substâncias deve-se à energia potencial acumulada nos arranjos dos átomos da substância. Da mesma forma, veremos que a energia que uma substância possui por causa de sua temperatura (sua *energia térmica*) é associada à energia cinética das moléculas na substância. Em breve abordaremos as transferências de energia química e térmica de uma substância reagente à sua vizinhança, mas, antes, vamos revisar as unidades utilizadas para medir energia.

Unidades de energia

A unidade SI para energia é o **joule**, J, em homenagem a James Joule (1818–1889), um cientista britânico que investigou trabalho e calor: 1 J = 1 kg m^2/s^2. Uma massa de 2 kg movendo-se à velocidade de 1 m/s possui energia cinética de 1 J:

$$E_c = \tfrac{1}{2}mv^2 = \tfrac{1}{2}(2\ \text{kg})(1\ \text{m/s})^2 = 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2 = 1\ \text{J}$$

Um joule não é uma quantidade grande de energia. Normalmente usaremos *quilojoules* (kJ) ao abordarmos as energias associadas com as reações químicas.

Tradicionalmente, as variações de energia que acompanham reações químicas têm sido expressas em calorias, uma unidade fora dos padrões do SI que ainda é amplamente utilizada em química, biologia e bioquímica. Uma **caloria** (cal) foi originalmente definida como a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1 g de água de 14,5 °C para 15,5 °C. Atualmente a definimos em termos de joule:

$$1\ \text{cal} = 4{,}184\ \text{J (exatos)}$$

A unidade de energia relacionada utilizada em nutrição é a *Caloria* nutricional (note que essa unidade começa com letra maiúscula): 1 Cal = 1.000 cal = 1 kcal.

Sistema e vizinhanças

Quando utilizamos a termodinâmica para analisar mudanças de energia, focalizamos nossa atenção em uma parte do universo limitada e bem-definida. A parte que selecionamos para estudar é chamada **sistema**; todo o resto é chamado **vizinhança**. Quando estudamos a variação de energia que acompanha uma reação química em laboratório, os químicos normalmente constroem um sistema. O recipiente e tudo além dele são considerados vizinhança. Os sistemas que podemos estudar mais facilmente são chamados *sistemas fechados*. Um sistema fechado pode trocar energia sem se importar com suas vizinhanças. Por exemplo, considere uma mistura de gás hidrogênio, H_2, e gás oxigênio, O_2, em um cilindro, como ilustrado na Figura 5.3. O sistema nesse caso é apenas o hidrogênio e o oxigênio; o cilindro, o êmbolo, e tudo além deles (incluindo nós) são as vizinhanças. Se o hidrogênio e o oxigênio reagem para formar água, libera-se energia:

Figura 5.3 Os gases hidrogênio e oxigênio em um cilindro. Se estivermos interessados apenas em suas propriedades, os gases são o sistema, e o cilindro e o êmbolo, partes da vizinhança.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + \text{energia}$$

Apesar da forma química dos átomos de hidrogênio e oxigênio no sistema ser alterada por essa reação, o sistema não perdeu ou ganhou massa; ele não troca matéria com sua vizinhança. Entretanto, ele troca energia com ela na forma de trabalho e calor. Essas são grandezas que podemos medir, como veremos a seguir.

A transferência de energia: trabalho e calor

A Figura 5.1 ilustra duas das maneiras mais comuns em que experimentamos variações de energia no dia-a-dia. Na Figura 5.1 (a) a energia é transferida da raquete de tênis para a bola, mudando a direção e a velocidade do movimento da bola. Na Figura 5.1 (b) a energia é transferida na forma de calor. Assim, a energia é transferida de duas maneiras gerais: para causar o movimento de um objeto contra uma força ou para causar uma mudança de temperatura.

Força é qualquer tipo de tração ou compressão exercida em um objeto. Como vimos na Figura 5.2, a força da gravidade "puxa" uma bicicleta do topo da colina para sua base. A força eletrostática "puxa" cargas contrárias umas contra as outras ou "empurra" cargas iguais para longe umas das outras. A energia utilizada para fazer um objeto se mover contra uma força é chamada **trabalho.** O trabalho, w, que realizamos ao mover objetos contra uma força se iguala ao produto da força, F, e à distância, d, pela qual o objeto é movido:

$$w = F \times d \qquad [5.3]$$

Dessa forma, realizamos trabalho quando levantamos um objeto contra a força da gravidade ou quando aproximamos duas cargas iguais. Se definirmos o objeto como o sistema, nós — como parte do sistema – estamos realizando trabalho naquele sistema, transferindo energia para ele.

A outra forma em que a energia é transferida é na forma de calor. **Calor** é a energia transferida de um objeto mais quente para um objeto mais frio. Uma reação de combustão, como a queima de gás natural ilustrada na Figura 5.1 (b), libera a energia química acumulada nas moléculas do combustível na forma de calor. (Seção 3.2) O calor eleva a temperatura dos objetos vizinhos. Se definirmos a reação como o sistema e todo o resto como a vizinhança, a energia em forma de calor será transferida do sistema para a vizinhança.

Figura 5.4 A água move-se do solo para as partes mais altas.

COMO FAZER 5.1

O movimento da água do solo através do tronco para os galhos mais altos de uma árvore, como ilustrado na Figura 5.4, é um importante processo biológico. **(a)** Que parte do sistema, se houver, sofre uma variação na energia potencial? **(b)** Há trabalho realizado no processo?

Solução

Análise: o objetivo aqui é associar movimentos de matéria com variações na energia potencial e realização de trabalho.

Planejamento: precisamos identificar as partes da Figura 5.4 que mudam de lugar ou que parecem ter causado uma variação na energia de alguma outra parte. Em segundo lugar, temos de perguntar se a mudança de lugar envolve mudança em energia potencial. Finalmente, essa mudança em energia potencial significa que um trabalho foi realizado?

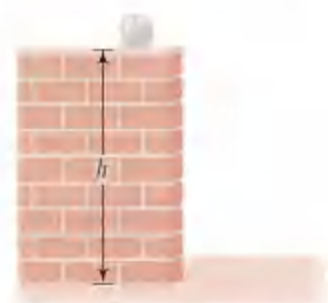
Resolução: **(a)** A água muda de lugar quando se move do solo para a parte mais alta da árvore. Ela subiu contra a força da gravidade. Isso quer dizer que a energia potencial da água mudou.

(b) Lembre-se de que trabalho é o movimento de uma massa através de uma distância contra uma força oposta. Ao levar a água do solo para seus galhos mais altos, a planta realiza trabalho, do mesmo modo que você o estaria realizando se erguesse uma quantidade equivalente de água em um recipiente do chão a uma altura qualquer. Como a planta realiza esse trabalho é um assunto interessante por si só.

Conferência: identificamos uma mudança positiva na energia potencial da água como trabalho realizado, o que é a correta relação.

PRATIQUE

Qual dos seguintes itens envolve maior variação na energia potencial? **(a)** Um objeto de 50 kg é jogado ao chão de uma altura de 8 m. **(b)** Um objeto de 20 kg é elevado do chão a uma altura de 20 m.

Respostas: A magnitude da variação na energia potencial é a mesma em cada caso, $mg\Delta h$.[1] No entanto, o sinal dessa variação é negativo em **(a)** e positivo em **(b)**.

(a)

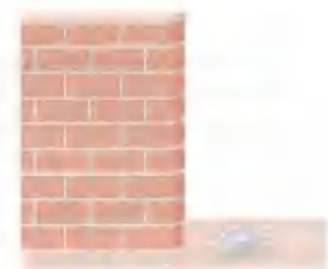
(b)

(c)

Figura 5.5 Uma bola de argila pode ser usada para mostrar as interconversões energéticas. (a) Em cima do muro, a bola tem energia potencial relacionada à gravidade. (b) À medida que a bola cai, sua energia potencial é convertida em energia cinética. (c) Quando a bola toca o chão, parte da energia cinética é usada para realizar trabalho amassando a bola; o resto é liberado como calor.

Podemos agora fornecer uma definição mais precisa para energia: **energia** *é a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor*. Terminaremos esta seção com mais um exemplo que ilustra alguns dos conceitos de energia que abordamos até aqui. Imagine uma bola de argila de modelar, que definiremos como o sistema. Se a levantarmos até o topo de um muro, como mostrado na Figura 5.5 (a), estaremos realizando trabalho contra a força da gravidade. A energia que transferimos para a bola ao realizarmos o trabalho aumenta sua energia potencial porque a bola está agora a uma altura maior. Se a bola cair do muro, como na Figura 5.5 (b), sua velocidade para baixo aumenta à medida que sua energia potencial é convertida em energia cinética. Quando a bola de argila toca o chão (Figura 5.5 (c)), ela pára de se movimentar e sua energia cinética vai a zero. Parte da energia cinética é utilizada para realizar o trabalho de esmagar a bola; o resto é dissipado para a vizinhança como calor durante a colisão com o solo. A contabilidade das diversas transferências de energia entre o sistema e a vizinhança como trabalho e calor é o foco da Seção 5.2.

COMO FAZER 5.2

Um jogador de boliche levanta uma bola de boliche de 5,4 kg do solo a uma altura de 1,6 m (5,2 pés) e a joga de volta ao chão. **(a)** O que acontece com a energia potencial da bola de boliche ao ser levantada do solo? **(b)** Qual a quantidade de trabalho, em J, usada para levantar a bola? **(c)** Depois que a bola é jogada de volta ao chão, ela ganha energia cinética. Se imaginarmos que todo o trabalho do item (b) é convertido em energia cinética no momento do impacto com o solo, qual é a velocidade da bola no momento do impacto? (Nota: força relativa à gravidade é $F = m \times g$, onde m é a massa do objeto e g, a constante gravitacional; $g = 9{,}8\ m/s^2$.)

Solução

Análise: precisamos relacionar a energia potencial da bola de boliche à sua posição relativa ao solo. Em seguida, precisamos estabelecer a relação entre trabalho e variação na energia potencial da bola. Finalmente, precisamos relacionar a variação na energia potencial quando a bola é jogada com a energia cinética obtida pela bola.

Planejamento: podemos calcular o trabalho realizado ao se levantar a bola utilizando a relação $w = F \times d$. Podemos empregar a Equação 5.1 para calcularmos a energia cinética da bola no momento do impacto e, a partir dela, a velocidade v.

Resolução: (a) Como a bola de boliche é elevada a uma altura maior acima do solo, sua energia potencial aumenta. Há mais energia acumulada na bola a uma altura maior do que a uma altura menor. **(b)** A bola tem massa de 5,4 kg e é elevada a uma distância de 1,6 m. Para calcular o trabalho realizado para se elevar a bola, utilizamos a Equação 5.3 e $F = m \times g$ para a força devida à gravidade:

$$w = F \times d = m \times g \times d = (5{,}4\ kg)(9{,}8\ m/s^2)(1{,}6\ m) = 85\ kg\ m^2/s^2 = 85\ J$$

[1] O símbolo Δ é normalmente usado para denotar *variação*. Por exemplo, uma variação da altura pode ser representada por Δh.

Desse modo, o jogador de boliche realizou um trabalho de 85 J para elevar a bola a uma altura de 1,6 m. **(c)** Quando a bola é jogada ao solo, sua energia potencial é convertida em energia cinética. No momento do impacto, suponhamos que a energia cinética seja igual ao trabalho realizado no item (b), 85 J. Assim, a velocidade v no impacto tem de ter o valor de tal forma que:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = 85\ \text{J} = 85\ \text{kg m}^2/\text{s}^2$$

Podemos agora resolver essa equação para v:

$$v^2 = \left(\frac{2E_c}{m}\right) = \left(\frac{2(85\ \text{kg m}^2/\text{s}^2)}{5{,}4\ \text{kg}}\right) = 31{,}5\ \text{m}^2/\text{s}^2$$

$$v = \sqrt{31{,}5\ \text{m}^2/\text{s}^2} = 5{,}6\ \text{m/s}$$

Conferência: deve ser realizado trabalho no item (b) para aumentar a energia potencial da bola, o que está de acordo com nossas experiências. As unidades resolvem-se como deveriam também, nos cálculos tanto do item (b) quanto do item (c). O trabalho está em unidades de J e a velocidade de m/s. No item (c) usamos um dígito adicional no cálculo intermediário envolvendo a raiz quadrada, mas fornecemos o valor final com apenas dois algarismos significativos, como apropriado. Uma velocidade de 1 m/s é aproximadamente 2 mph; logo, a bola de boliche tem uma velocidade maior do que 10 mph no momento do impacto.

PRATIQUE

Qual é a energia cinética, em J, de **(a)** um átomo de ar movendo-se a uma velocidade de 650 m/s; **(b)** um mol de átomos de ar movendo-se a uma velocidade de 650 m/s?

Respostas: **(a)** $1{,}4 \times 10^{-20}$ J; **(b)** $8{,}4 \times 10^{3}$ J.

5.2 A primeira lei da termodinâmica

Verificamos que a energia potencial de um sistema pode ser convertida em energia cinética, e vice-versa. Vimos também que a energia pode ser transferida do sistema para sua vizinhança e da vizinhança de volta ao sistema nas formas de trabalho e de calor. Em geral, a energia pode ser convertida de uma forma para outra, podendo ser transferida de uma parte do universo para outra. Nossa tarefa é compreender como as variações de energia de calor ou de trabalho podem ocorrer entre um sistema e sua vizinhança. Começamos com uma das mais importantes observações da ciência: energia não pode ser criada nem destruída. Essa verdade universal, conhecida como a **primeira lei da termodinâmica**, pode ser resumida pela simples afirmativa: *A energia é conservada.* Qualquer energia perdida pelo sistema tem de ser aproveitada pela vizinhança, e vice-versa. Para aplicarmos a primeira lei quantitativamente, devemos primeiro definir mais precisamente a energia de um sistema.

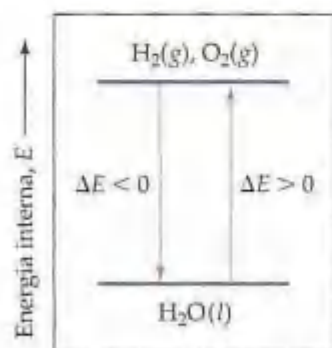



Figura 5.6 Um sistema composto de $H_2(g)$ e $O_2(g)$ tem mais energia interna que um sistema composto de $H_2O(l)$. O sistema perde energia ($\Delta E < 0$) quando H_2 e O_2 são convertidos em H_2O. Ele ganha energia ($\Delta E > 0$) quando H_2O se decompõe em H_2 e O_2.

Energia interna

Utilizaremos a primeira lei da termodinâmica para analisarmos variações de energia de sistemas químicos. Para tanto, devemos considerar todas as fontes de energia cinética e potencial no sistema. A **energia interna** do sistema é a soma de *toda* a energia cinética e potencial de todos os componentes do sistema. Para o sistema da Figura 5.3, por exemplo, a energia interna inclui os deslocamentos das moléculas de H_2 e O_2 pelo espaço, suas rotações e vibrações internas. Também inclui as energias do núcleo de cada átomo e dos elétrons constituintes. Representamos a energia interna com o símbolo E. Geralmente não sabemos o valor numérico real de E. O que esperamos saber, no entanto, é ΔE (lê-se: 'delta E'), a variação em E que acompanha uma mudança no sistema.

Imagine que iniciamos um sistema com uma energia interna inicial, $E_{inicial}$. O sistema sofre uma mudança, que pode envolver trabalho sendo realizado ou calor sendo transferido. Após a mudança, a energia interna final do sistema é E_{final}. Definimos a *variação* na energia interna, ΔE, como a diferença entre E_{final} e $E_{inicial}$.

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \qquad [5.4]$$

Não precisamos necessariamente saber os valores reais de E_{final} ou $E_{inicial}$ para o sistema. Para aplicarmos a primeira lei da termodinâmica, precisamos apenas do valor de ΔE.

Grandezas termodinâmicas como ΔE têm três partes: um número e uma unidade que juntas informam a magnitude da mudança, e um sinal que informa o sentido. Um valor *positivo* para ΔE ocorre quando $E_{final} > E_{inicial}$, indicando que o sistema ganhou energia de sua vizinhança. Um valor *negativo* para ΔE é obtido quando $E_{final} < E_{inicial}$, indicando que o sistema perdeu energia para sua vizinhança.

Em uma reação química, o estado inicial do sistema refere-se aos reagentes, e o estado final refere-se aos produtos. Quando o hidrogênio e o oxigênio formam a água, o sistema perde energia para a vizinhança na forma de calor. Em razão de o calor ser dispendido do sistema, a energia interna dos produtos é menor que a dos regentes, e o ΔE para o processo é negativo. Assim, o *diagrama de energia* na Figura 5.6 mostra que a energia interna da mistura de H_2 e O_2 é maior do que a de H_2O.

A relação de ΔE a calor e a trabalho

Como vimos na Seção 5.1, qualquer sistema pode trocar energia com sua vizinhança na forma de calor ou na forma de trabalho. A energia interna de uma sistema muda em magnitude quando calor é adicionado ou removido do sistema ou quando trabalho é realizado nele ou por ele. Podemos utilizar essas idéias para escrever uma expressão algébrica útil da primeira lei da termodinâmica. Quando um sistema sofre qualquer mudança química ou física, a variação obtida em sua energia interna, ΔE, é dada pelo calor adicionado ou liberado do sistema, q, mais o trabalho realizado pelo ou no sistema, w:

$$\Delta E = q + w \qquad [5.5]$$

Nossas experiências cotidianas nos mostram que quando calor é adicionado ao sistema ou trabalho é realizado por ele, sua energia interna aumenta. Quando calor é transferido da vizinhança para o sistema, q tem valor positivo. Do mesmo modo, quando trabalho é realizado no sistema pela vizinhança, w tem valor positivo (Figura 5.7). Antagonicamente, tanto o calor dispendido pelo sistema para a vizinhança como o calor realizado pelo sistema na vizinhança têm valores negativos, quer dizer, eles diminuem a energia interna do sistema. A relação entre os sinais de q e w e o sinal de ΔE são apresentados na Tabela 5.1.[2]

Figura 5.7 O calor, q, absorvido pelo sistema e o trabalho, w, realizado no sistema são grandezas positivas. Ambos servem para aumentar a energia interna, E, do sistema: $\Delta E = q + w$.

TABELA 5.1 Convenções de sinais utilizados e a relação entre q, w e ΔE

Convenção de sinal para q	Sinal de $\Delta E = q + w$
$q > 0$: o calor é transferido da vizinhança para o sistema	$q > 0$ e $w > 0$: $\Delta E > 0$
$q < 0$: o calor é transferido do sistema para a vizinhança	$q > 0$ e $w < 0$: o sinal de ΔE depende dos valores absolutos de q e de w
Convenção de sinal para w	
$w > 0$: o trabalho é realizado pela vizinhança no sistema	$q < 0$ e $w > 0$: o sinal de ΔE depende dos valores absolutos de q e de w
$w < 0$: o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança	$q < 0$ e $w < 0$: $\Delta E < 0$

COMO FAZER 5.3

Os gases hidrogênio e oxigênio, no cilindro ilustrado na Figura 5.3, são queimados. Enquanto a reação ocorre, o sistema perde 1.150 J de calor para a vizinhança. A reação faz também com que o êmbolo suba à medida que os gases quentes se expandem. O gás em expansão realiza 480 J de trabalho na vizinhança à medida que pressiona a atmosfera. Qual é a mudança na energia interna do sistema?

FILME
Formação da água

Solução O calor é transferido do sistema para a vizinhança, e trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança. A partir das convenções de sinal para q e w (Tabela 5.1), vemos que tanto q quanto w são negativos: $q = -1.150$ J e $w = -480$ J. Podemos calcular a mudança na energia interna, ΔE, utilizando a Equação 5.5:

---

[2] A Equação 5.5 é, às vezes, escrita $\Delta E = q - w$. Quando escrita de outro modo, o trabalho feito pelo sistema na vizinhança é definido como positivo. Esta convenção é usada em partículas, em muitas aplicações de engenharia, que foca o trabalho realizado pela máquina nas vizinhanças.

$$\Delta E = q + w = (-1.150 \text{ J}) + (-480 \text{ J}) = -1.630 \text{ J}$$

Vemos que 1.630 J de energia foram transferidos do sistema para a vizinhança, parte em forma de calor e parte em forma de trabalho realizado na vizinhança.

PRATIQUE

Calcule a variação da energia interna do sistema para um processo no qual ele absorve 140 J de calor da vizinhança e realiza 85 J de trabalho na vizinhança.

Resposta: +55 J

Processos endotérmicos e exotérmicos

Processos que ocorrem com absorção de calor pelo sistema são chamados **endotérmicos**. (*Endo-* é um prefixo que significa 'para dentro'.) Durante um processo endotérmico, como a fusão do gelo, o calor flui da vizinhança *para dentro* do sistema. Se nós, como partes da vizinhança, tocarmos o recipiente no qual o gelo está derretendo, ele nos passa a sensação de frio porque o calor passou de nossas mãos para o recipiente.

FILME
Reação da termita

ATIVIDADE
Dissolução do nitrato de amônio

Um processo no qual o sistema emite calor é chamado **exotérmico**. (*Exo-* é um prefixo que significa 'para fora'.) Durante um processo exotérmico, como a combustão da gasolina, o calor flui *para fora* do sistema em direção à sua vizinhança. A Figura 5.8 mostra dois outros exemplos de reações químicas, uma endotérmica e a outra altamente exotérmica. Note que no processo endotérmico mostrado na Figura 5.8 (a) a temperatura no béquer diminui. Nesse caso, o 'sistema' são os reagentes químicos. A solução na qual eles estão dissolvidos é parte da vizinhança. O calor flui da solução, como parte da vizinhança, para os reagentes à medida que os produtos são formados, fazendo a temperatura da solução cair.

Funções de estado

Apesar de normalmente não haver um meio de saber o valor preciso da energia interna de um sistema, há um valor fixo para certo quadro de condições. As condições que influenciam a energia interna incluem a temperatura e a pressão. Além disso, a energia interna total de um sistema é proporcional à quantidade total de matéria no sistema, uma vez que a energia é uma propriedade extensiva. (Seção 1.3)

Suponha que definimos nosso sistema com 50 g de água a 25 °C, como na Figura 5.9. O sistema poderia ter chegado a esse estado através do resfriamento de 50 g de água à 100 °C ou pela fusão de 50 g de gelo e, subseqüentemente, o aquecimento da água a 25 °C. A energia interna da água a 25 °C é a mesma em ambos os casos. A energia interna é um exemplo da **função de estado**, uma propriedade de um sistema determinada pela especificação de sua condição ou seu estado (em termos de temperatura, pressão, localização etc.). *O valor da função de estado depende unicamente de sua atual condição, e não do histórico específico da amostra.* Uma vez que E é uma função de estado, ΔE depende tão-somente dos estados inicial e final do sistema, e não de como a mudança ocorre.

Uma analogia pode explicar a diferença entre grandezas que são funções de estado e as que não são. Imagine que você está fazendo uma viagem de Chicago para Denver. Chicago está a 596 pés acima do nível do mar; Denver está a 5.280 pés acima do nível do mar. Não importa o caminho que você escolha, a mudança na altitude será de

(a)

(b)

Figura 5.8 (a) Quando tiocianato de amônio hidróxido de bário octahidratado são misturados à temperatura ambiente, ocorre uma reação endotérmica: $2NH_4SCN(s) + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) \longrightarrow Ba(SCN)_2(aq) + 2NH_3(aq) + 10H_2O(l)$. Como resultado, a temperatura do sistema cai de aproximadamente 20 °C para −9 °C. (b) A reação de alumínio em pó com Fe_2O_3 (a reação da termita) é altamente exotérmica. A reação ocorre violentamente para formar Al_2O_3 e ferro fundido: $2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l)$.

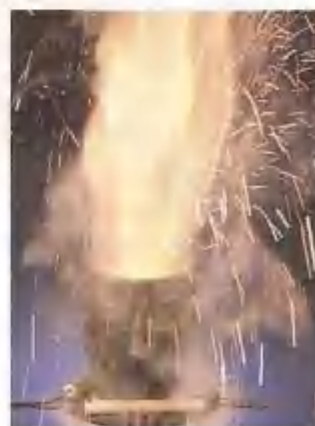
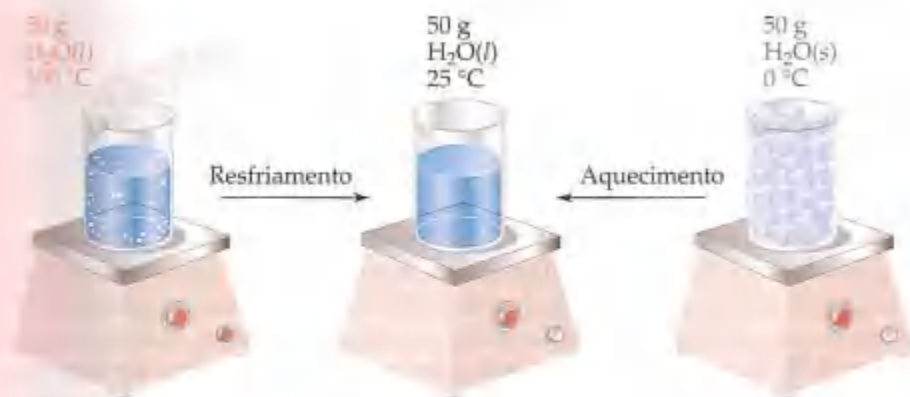



Figura 5.9 A energia interna, uma função de estado, depende apenas do estado atual do sistema, e não do caminho pelo qual o sistema chegou àquele estado. A energia interna de 50 g de água a 25 °C é a mesma do que se a água fosse resfriada de uma temperatura mais alta para 25 °C ou se fosse obtida fundindo-se 50 g de gelo e em seguida esquentando-a a 25°C.

4.684 pés. A distância que você viaja, no entanto, dependerá da rota que escolheu. A altitude é análoga a uma função de estado porque a mudança na altitude é independente do caminho trilhado. A distância viajada não é uma função de estado.

Algumas grandezas termodinâmicas, como ΔE, são funções de estado. Outras, como q e w, não são. Apesar de $\Delta E = q + w$ ser uma função de estado, as quantidades específicas de calor e trabalho produzidas durante certa mudança do estado do sistema depende da forma pela qual a mudança é efetuada, do mesmo modo que a escolha da rota entre Chicago e Denver. Mesmo que os valores individuais de q e w não sejam funções de estado, sua soma é; se a mudança do curso de um estado inicial para um final aumenta o valor de q, ela também diminuirá o valor de w exatamente na quantidade, e assim por diante.

ANIMAÇÃO
Trabalho de expansão de um gás

Podemos ilustrar esse princípio com o exemplo mostrado na Figura 5.10, na qual consideramos duas formas possíveis de descarregar uma pilha de lanterna à temperatura constante. Se a pilha entra em curto-circuito através de uma bobina de fios, nenhum trabalho é executado porque nada é movido contra uma força. Toda a energia da pilha é perdida na forma de calor. (A bobina de fios se aquecerá e liberará calor para o ar da vizinhança.) Por outro lado, se a bateria é utilizada para fazer um pequeno motor girar, a descarga da pilha produz calor. Parte do calor também será liberada, apesar de não ser em tanta quantidade como no caso da pilha ao entrar em curto-circuito. As magnitudes de q e w são diferentes para esses dois casos. Se os estados inicial e final da bateria forem idênticos em ambos os casos, no entanto, $\Delta E = q + w$ deve ser o mesmo nos dois casos porque ΔE é uma função de estado.

5.3 Entalpia

As mudanças químicas podem resultar na liberação ou absorção de calor, como ilustrado na Figura 5.8. Elas também podem provocar a realização de trabalho, tanto no próprio sistema como no sistema na vizinhança. A relação entre mudança química e trabalho elétrico é importante; vamos abordá-la com detalhes no Capítulo 20 —

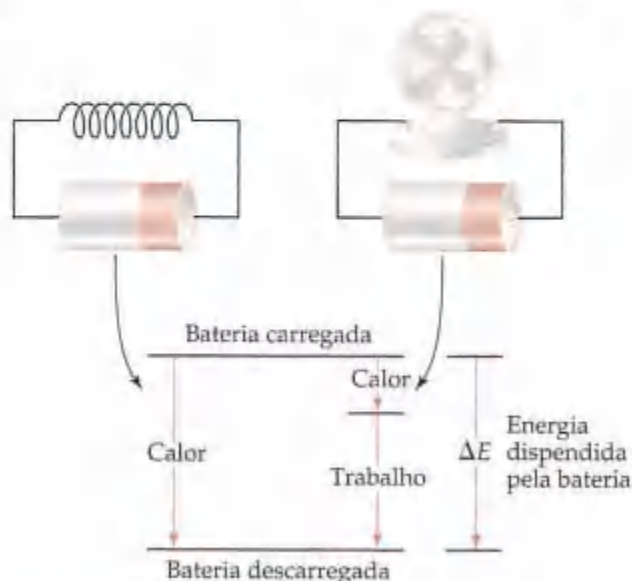
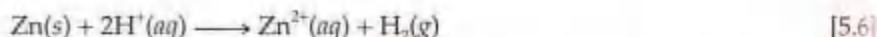



Figura 5.10 A quantidade de calor e trabalho transferidos entre o sistema e a vizinhança depende do modo pelo qual o sistema vai de um estado a outro. (a) Uma pilha conectada por um fio perde energia para a vizinhança na forma de calor; nenhum trabalho é realizado. (b) A pilha descarregada através de um motor dispende energia na forma de trabalho (para fazer o ventilador rodar) bem como na forma de calor. O valor de ΔE é o mesmo para ambos os processos, mas o valor de q e de w são diferentes.

Eletroquímica. Mais comumente, no entanto, a única forma de trabalho produzido pela mudança química é o trabalho mecânico. Normalmente realizamos reações no laboratório à pressão (atmosférica) constante. Sob essas circunstâncias o trabalho mecânico ocorre quando um gás é produzido ou consumido na reação. Considere, por exemplo, a reação do zinco metálico com uma solução de ácido clorídrico:

$$Zn(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \quad [5.6]$$

Se realizarmos essa reação na capela de gases em uma proveta aberta, podemos ver a evolução do gás hidrogênio, mas pode não ser óbvio que seja realizado trabalho. Todavia, o gás hidrogênio produzido tem de se expandir contra a atmosfera existente. Podemos ver isso com mais clareza ao conduzirmos a reação em um recipiente fechado à pressão constante, como ilustrado na Figura 5.11. Neste aparelho, o êmbolo sobe ou desce para manter uma pressão constante no recipiente da reação. Se assumirmos, para simplificação, que o êmbolo não tem peso, a pressão no aparelho é a mesma do exterior, ou seja, pressão atmosférica normal. À medida que a reação ocorre, forma-se gás H_2 e o êmbolo sobe. O gás dentro do balão está dessa forma, realizando trabalho na vizinhança ao levantar o êmbolo contra a força da pressão atmosférica que o pressiona para baixo. Este tipo de trabalho é chamado **trabalho de pressão × volume** (ou trabalho *PV*). Quando a pressão é constante, como em nosso exemplo, o trabalho de pressão × volume é dado por:

ANIMAÇÃO
Mudanças de Estado

$$w = -P\,\Delta V \quad [5.7]$$

onde ΔV representa a variação no volume. Quando a mudança no volume é positiva, como em nosso exemplo, o trabalho realizado pelo sistema é negativo. Isto é, o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança. O quadro "Um olhar mais atento" abordará o trabalho de pressão × volume mais detalhadamente, mas tudo o que você precisa saber agora é a Equação 5.7, que se aplica a processos que ocorrem à pressão constante. Abordaremos de maneira mais abrangente as propriedades dos gases no Capítulo 10.

A função termodinâmica chamada **entalpia** (da palavra grega *enthalpein*, que significa 'aquecer') responde pelo fluxo de calor nas mudanças químicas que ocorrem à pressão constante quando nenhuma forma de trabalho é realizada a não ser trabalho *PV*.

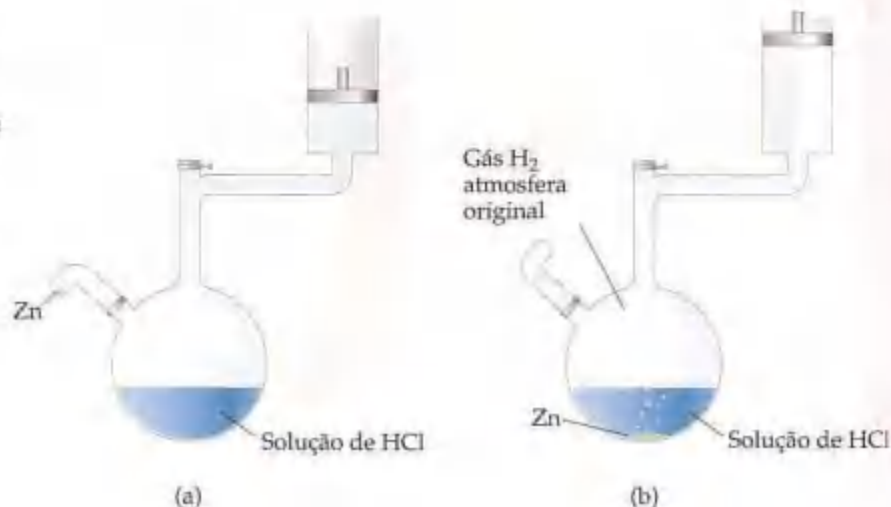
A entalpia, que representamos pelo símbolo *H*, é igual à energia interna mais o produto da pressão pelo volume do sistema:

$$H = E + PV \quad [5.8]$$

A entalpia é uma função de estado porque a energia interna, a pressão e o volume o são também.

Agora suponha que uma mudança ocorra à pressão constante. Então:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta(E + PV)\\ &= \Delta E + P\,\Delta V\end{aligned} \quad [5.9]$$

Figura 5.11 (a) A reação de zinco metálico com ácido clorídrico é conduzida à pressão constante. A pressão no frasco de reação é igual à pressão atmosférica. (b) Quando o zinco é adicionado à solução ácida, o gás hidrogênio é liberado. Ele realiza trabalho na vizinhança, levantando o êmbolo contra a pressão atmosférica para manter a pressão constante dentro do frasco de reação.

Isto é, a variação na entalpia é dada pela variação da energia interna mais o produto da pressão constante pela variação de volume. O trabalho de expansão de um gás é dado por $w = -P\,\Delta V$, logo podemos substituir $-w$ por $P\,\Delta V$ na Equação 5.9. Além disso, a partir da Equação 5.5 podemos substituir $q + w$ por ΔE, fornecendo para ΔH

$$\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V = q_P + w - w = q_P \quad [5.10]$$

onde o subscrito P no calor, q, enfatiza variações à pressão constante. A variação de entalpia, portanto, é igual ao calor obtido ou dispendido à pressão constante. Como q_P é algo que podemos medir ou calcular rapidamente e uma vez que muitas das mudanças químicas de nosso interesse ocorrem à pressão constante, a entalpia é uma função mais útil do que a energia interna. Para a maioria das reações, a diferença entre o ΔH e o ΔE é pequena porque $P\,\Delta V$ é pequeno.

Quando ΔH é positivo (ou seja, quando q_P é positivo), o sistema ganhou calor da vizinhança (Tabela 5.1), caracterizando-se um processo endotérmico. Quando ΔH é negativo, o sistema liberou calor para a vizinhança, caracterizando-se um processo exotérmico. Esses casos estão representados na Figura 5.12. Uma vez que H é uma função de estado, ΔH (que é igual a q_P) depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não de como a variação ocorre. À primeira vista essa afirmativa pode parecer contradizer nossa abordagem na Seção 5.2, onde dissemos que q não é uma função de estado. Entretanto, não há contradição porque a relação entre ΔH e calor têm a limitação peculiar da pressão constante.

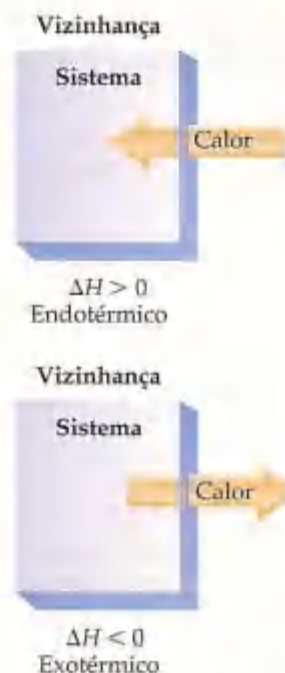



Figura 5.12 (a) Se o sistema absorve calor, ΔH será positivo ($\Delta H > 0$). (b) Se o sistema perde calor, ΔH será negativo ($\Delta H < 0$).

Um olhar mais de perto Energia, entalpia e trabalho *PV*

Em química estamos interessados principalmente em dois tipos de trabalho: o elétrico e o mecânico, realizados pela expansão de gases. Focalizaremos aqui apenas o último, chamado pressão — volume, ou trabalho *PV*. Os gases em expansão no cilindro de um motor de automóvel realizam trabalho *PV* no pistão; esse trabalho eventualmente movimenta as rodas. Os gases em expansão em um frasco de reação aberto realizam trabalho *PV* na atmosfera. Esse trabalho não realiza nada no sentido prático, mas temos de nos manter informados de todo trabalho, útil ou não, ao monitorarmos as variações de energia de um sistema.

Imagine um gás confinado em um cilindro com um pistão móvel com área da seção transversal A (Figura 5.13). Uma força para baixo, F, age sobre o pistão. A *pressão*, P, no gás é a força por área: $P = F/A$. Suponhamos que o pistão tenha peso desprezível e que a única pressão atuando sobre ele seja a *pressão atmosférica* relativa ao peso da atmosfera da Terra, a qual admitiremos ser constante.

Considere que o gás no cilindro expanda-se, e o pistão desloque uma distância, Δh. Da Equação 5.3, a quantidade de trabalho realizada pelo sistema é igual à distância deslocada multiplicada pela força que atua sobre o pistão:

$$\text{Quantidade de trabalho} = \text{força} \times \text{distância} = F \times \Delta h \quad [5.11]$$

Podemos reorganizar a definição de pressão, $P = F/A$, para $F = P \times A$. Além disso, a variação de volume, ΔV, resultante do movimento do pistão, é o produto da área da seção transversal do pistão pela distância em que ele se movimenta: $\Delta V = A \times \Delta h$. Substituindo a Equação 5.11, temos:

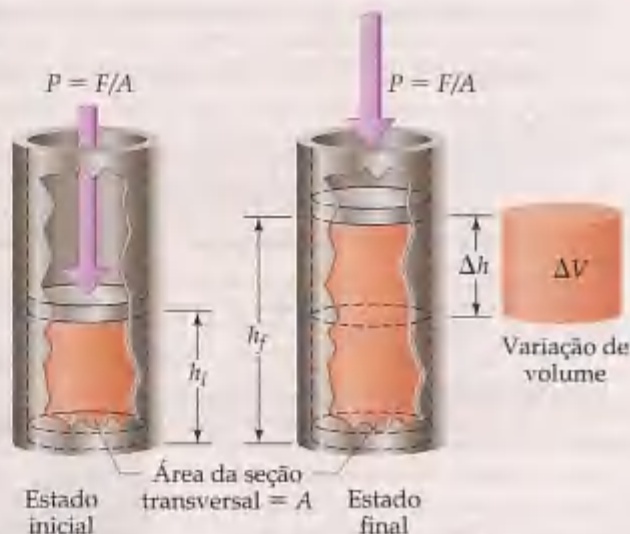



Figura 5.13 Um pistão em movimento realiza trabalho na vizinhança. A quantidade de trabalho realizada é $w = -P\,\Delta V$.

$$\text{Quantidade de trabalho} = F \times \Delta h = P \times A \times \Delta h = P \times \Delta V$$

Como o sistema (gás confinado) está realizando trabalho na vizinhança, o sinal do trabalho é negativo:

$$w = -P\,\Delta V \quad [5.12]$$

Se o trabalho PV é o único que pode ser realizado, podemos substituir a Equação 5.12 na Equação 5.5 para fornecer:

$$\Delta E = q + w = q - P\,\Delta V \quad [5.13]$$

Quando a reação é realizada em um recipiente de volume constante ($\Delta V = 0$), o calor transferido é igual à variação da energia interna:

$$\Delta E = q_V \text{ (volume constante)} \quad [5.14]$$

O índice inferior V indica que o volume é constante.

A maioria das reações é realizada sob condições de pressão constante. Nesse caso, a Equação 5.13 torna-se:

$$\Delta E = q_P - P\,\Delta V \text{ ou}$$
$$q_P = \Delta E + P\,\Delta V \text{ (pressão constante)} \quad [5.15]$$

Mas vemos, a partir da Equação 5.9, que o lado direito da Equação 5.15 é justamente a variação de entalpia sob condições de pressão constante.

Resumindo, a variação na energia interna mede o calor obtido ou dispendido a volume constante; a variação de entalpia mede o calor dispendido ou obtido à pressão constante. A diferença entre ΔE e ΔH é a quantidade de trabalho PV realizado pelo sistema quando o processo ocorre à pressão constante, $-P\,\Delta V$. A variação de volume acompanhando muitas reações é próxima de zero, o que faz $P\,\Delta V$ e, conseqüentemente, a diferença entre ΔE e ΔH ser pequena. Geralmente, é satisfatório usar ΔH como uma medida de variação de energia durante a maioria dos processos químicos.

COMO FAZER 5.4

Indique o sinal da variação de entalpia, ΔH, em cada um dos seguintes processos realizados sob pressão atmosférica e informe se o processo é endotérmico ou exotérmico: **(a)** um cubo de gelo se derrete; **(b)** 1 g de butano (C_4H_{10}) é queimado em oxigênio suficiente para a completa combustão em CO_2 e H_2O; **(c)** uma bola de boliche cai de uma altura de 2,4 metros em um balde de areia.

Solução

Análise: nosso objetivo é determinar se ΔH em cada caso é positivo ou negativo. Para tal, temos de identificar o sistema corretamente.

Planejamento: devemos supor que em cada caso o processo ocorra à pressão constante. A variação de entalpia, assim, é igual à quantidade de calor absorvido ou liberado em cada processo. Os processos nos quais o calor é absorvido são endotérmicos; os que liberam calor são exotérmicos.

Resolução: no item (a) a água que produz o cubo de gelo é o sistema. O cubo de gelo absorve calor da vizinhança ao derreter, então q_p é positivo e o processo, endotérmico. Em (b) o sistema é 1 g de butano e o oxigênio necessário para a sua combustão. A combustão de butano em oxigênio libera calor, de forma que q_p é negativo e o processo é exotérmico. No item (c) a bola de boliche é o sistema. Ela perde energia potencial quando cai de uma altura de 2,4 m em um balde de areia. Para onde foi a energia potencial? Primeiro ela se transformou em energia cinética de movimento, mas, ao entrar em repouso na areia, a energia cinética de movimento da bola é convertida em calor, que é absorvido pela vizinhança da bola de boliche. Assim, q_p é negativo, e o processo, exotérmico.

PRATIQUE

Suponha que confinamos 1 g de butano e oxigênio suficiente para sua completa combustão em um cilindro como o da Figura 5.13. O cilindro é perfeitamente isolado, de modo que nenhum calor possa escapar para a vizinhança. Uma faísca inicia a combustão do butano, que forma dióxido de carbono e vapor de água. Se utilizássemos esse instrumento para medir a variação de entalpia da reação, o êmbolo subiria, cairia ou permaneceria imóvel?

Resposta: O êmbolo deve mover-se para manter uma pressão constante no cilindro. Uma vez que os produtos contêm mais moléculas de gás do que os reagentes, como mostrado pela equação balanceada:

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$$

o êmbolo subiria para dar espaço às moléculas adicionais de gás. Além disso, o calor é desprendido, fazendo com que o êmbolo suba para permitir a expansão dos gases em razão do aumento da temperatura.

5.4 Entalpias de reação

Como $\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$, a variação de entalpia de uma reação química é dada pela entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes:

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes}) \quad [5.16]$$

ATIVIDADE
Entalpia de soluções

A variação de entalpia que acompanha uma reação é chamada **entalpia de reação** ou simplesmente *calor de reação*, sendo algumas vezes escrita como ΔH_r, onde 'r' é uma abreviatura normalmente utilizada para 'reação'.

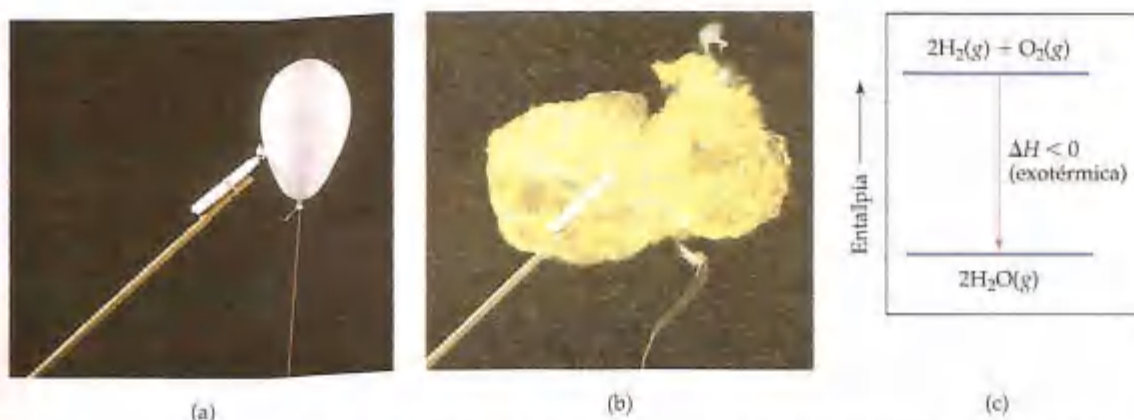
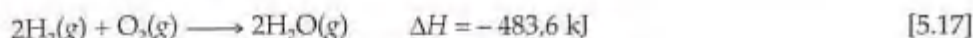



Figura 5.14 (a) Uma vela é mantida próxima a um balão cheio com gás hidrogênio e gás oxigênio. (b) O $H_2(g)$ incendeia-se, reagindo com $O_2(g)$ para formar $H_2O(g)$. A explosão resultante produz uma bola de chama amarela. O sistema fornece calor para a vizinhança. (c) O diagrama de entalpia para a reação.

A combustão do hidrogênio é mostrada na Figura 5.14. Quando a reação é controlada para que 2 mols de $H_2(g)$ se queimem para formar 2 mols de $H_2O(g)$ à pressão constante, o sistema libera 483,6 kJ de calor. Podemos resumir essa informação como:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -483{,}6 \text{ kJ} \tag{5.17}$$

O ΔH é negativo, formando a reação exotérmica. Note que ΔH é indicado ao final da equação balanceada, sem mencionar explicitamente as quantidades de produtos químicos envolvidos. Em tais casos, os coeficientes na equação balanceada representam a quantidade de matéria de reagentes e produtos produzindo a variação de entalpia associada. As equações químicas balanceadas que mostram a variação de entalpia associada dessa forma são chamadas *equações termoquímicas*.

A variação de entalpia que acompanha uma reação pode também ser representada em um *diagrama de entalpia* como o mostrado na Figura 5.14 (c). Como a combustão de $H_2(g)$ é exotérmica, a entalpia dos produtos na reação é mais baixa que a entalpia dos reagentes. A entalpia do sistema é mais baixa após a reação porque a energia foi despendida na forma de calor liberado para a vizinhança.

A reação de hidrogênio com oxigênio é altamente exotérmica (ΔH é negativo e tem um valor absoluto grande) e ocorre rapidamente depois de iniciada. Também pode ocorrer com violência explosiva, como demonstrado pelas desastrosas explosões do dirigível alemão *Hindenburg*, em 1937 (Figura 5.15), e do ônibus espacial *Challenger*, em 1986.

As diretrizes a seguir são úteis quando são usados equações termoquímicas e diagramas de entalpia:

1. *A entalpia é uma propriedade extensiva.* Portanto, a magnitude do ΔH é diretamente proporcional à quantidade de reagente consumida no processo. Para a combustão do metano a formar dióxido de carbono e água líquida,

Figura 5.15 A queima do dirigível *Hindenburg*, cujo interior continha hidrogênio, em Lakehurst, Nova Jersey, em maio de 1937. Esta foto foi tirada apenas 22 segundos depois que a primeira explosão ocorreu. Essa tragédia levou à interrupção do uso do hidrogênio como gás flutuante em tais embarcações. Os pequenos dirigíveis da atualidade contêm hélio, que não é tão flutuante quanto o hidrogênio, porém não é inflamável.

por exemplo, são produzidos 890 kJ de calor quando 1 mol de CH_4 sofre combustão em um sistema à pressão constante:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ} \qquad [5.18]$$

Como a combustão de 1 mol de CH_4 com 2 mols de O_2 libera 890 kJ de calor, a combustão de 2 mols de CH_4 com 4 mol de O_2 libera duas vezes mais calor, 1.780 kJ.

COMO FAZER 5.5

Qual quantidade de calor é liberada quando 4,50 g de gás metano são queimados em um sistema à pressão constante? (Use a informação fornecida na Equação 5.18.)

Solução

Análise: o objetivo é calcular o calor produzido quando uma quantidade específica de gás metano sofre combustão.

Planejamento: de acordo com a Equação 5.18, 890 kJ são produzidos quando 1 mol de CH_4 é queimado à pressão constante ($\Delta H = -890$ kJ). Podemos tratar essa informação como uma relação estequiométrica: 1 mol de $CH_4 \simeq -890$ kJ. Para utilizar essa relação, no entanto, temos de converter gramas de CH_4 em quantidade de matéria de CH_4.

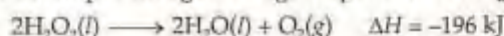
Resolução: somando-se os pesos atômicos do C e de 4H, temos que 1 mol de CH_4 = 16,0 g de CH_4. Desse modo, podemos utilizar os fatores de conversão apropriados para converter gramas de CH_4 em quantidade de matéria de CH_4 para quilojoules:

$$\text{Calor} = (4{,}50 \text{ g } CH_4)\left(\frac{1 \text{ mols de } CH_4}{16{,}0 \text{g } CH_4}\right)\left(\frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } CH_4}\right) = -250 \text{ kJ}$$

Conferência: o sinal negativo indica que 250 kJ são liberados pelo sistema para a vizinhança.

PRATIQUE

O peróxido de hidrogênio pode se decompor em água e oxigênio por meio da seguinte reação:

$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \quad \Delta H = -196 \text{ kJ}$$

Calcule o valor de q quando 5,00 g de $H_2O_2(l)$ se decompõem à pressão constante.

Resposta: – 14,4 kJ

2. *A variação de entalpia para uma reação é igual em valores absolutos, mas oposta em sinais para o ΔH da reação inversa.* Por exemplo, quando a Equação 5.18 é invertida, o ΔH para o processo é +890 kJ:

$$CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \quad \Delta H = 890 \text{ kJ} \qquad [5.19]$$

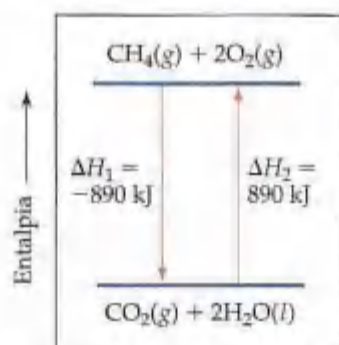



Figura 5.16 Inverter uma reação muda o sinal, mas não muda a magnitude da variação de entalpia: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.

Ao invertermos uma reação, invertemos os papéis dos produtos e dos reagentes; desse modo, os reagentes em uma reação se tornam os produtos da reação inversa, e assim por diante. Tomando como base a Equação 5.16, podemos ver que a inversão dos produtos e reagentes leva ao mesmo valor absoluto, mas a uma inversão no sinal de ΔH. Essa relação é representada para as equações 5.18 e 5.19 na Figura 5.16.

3. *A variação de entalpia para uma reação depende do estado dos reagentes e dos produtos.* Se o produto da combustão do metano (Equação 5.18) fosse H_2O gasoso em vez de H_2O líquido, o ΔH seria −802 kJ no lugar de −890 kJ. Menos calor estaria disponível para ser transferido para a vizinhança porque a entalpia de $H_2O(g)$ é maior que a de $H_2O(l)$. Uma forma de se verificar isso é imaginar que o produto é inicialmente água líquida. A água líquida deve ser convertida em vapor de água, e a conversão de 2 mols de $H_2O(l)$ para 2 mols de $H_2O(g)$ é um processo endotérmico que absorve 88 kJ:

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta H = +88 \text{ kJ} \qquad [5.20]$$

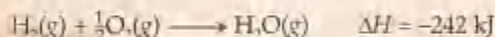
É importante especificar os estados dos reagentes e produtos em equações termoquímicas. Além disso, geralmente admitiremos que reagentes e produtos estão à mesma temperatura, 25 °C, a não ser que indicado de outra forma.

Há várias situações em que é importante conhecer a variação de entalpia associada a um dado processo químico. Como veremos nas seções seguintes, ΔH_r pode ser determinado diretamente pelo experimento ou calculado a partir das variações de entalpia conhecidas de outras reações, invocando a primeira lei da termodinâmica.

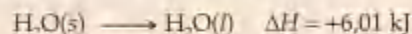
Estratégias na química — Usando a entalpia como um guia

Se você segura um tijolo no ar e o larga, ele cairá à medida que a força da gravidade o puxar em direção à Terra. Um processo termodinamicamente favorável de acontecer, como a queda de um tijolo, é chamado processo *espontâneo*.

Muitos processos químicos também são termodinamicamente favoráveis, ou espontâneos. Por 'espontâneo' não queremos dizer que a reação formará produtos sem intervenção. Esse pode ser o caso, mas geralmente alguma energia tem de ser fornecida para se conseguir que o processo se inicie. A variação de energia em uma reação fornece uma indicação da probabilidade de a reação ser espontânea. A combustão de $H_2(g)$ e $O_2(g)$, por exemplo, é um processo altamente exotérmico:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -242 \text{ kJ}$$

O gás hidrogênio e o gás oxigênio podem coexistir indefinidamente em um volume sem ocorrer reação perceptível, como na Figura 5.14 (a). Entretanto, uma vez iniciada, a energia é rapidamente transferida do sistema (os reagentes) para a vizinhança. À medida que a reação prossegue, grandes quantidades de calor são liberadas, o que aumenta muito a temperatura dos reagentes e dos produtos. Assim, o sistema perde entalpia transferindo o calor para a vizinhança. (Lembre-se da primeira lei da termodinâmica: a energia total do sistema mais a da vizinhança não mudarão; a energia é conservada.)

Entretanto, a variação de entalpia não é o único fato a ser levado em consideração na espontaneidade das reações, nem é um guia perfeitamente seguro. Por exemplo, a fusão do gelo é um processo endotérmico:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = +6{,}01 \text{ kJ}$$

Mesmo esse processo sendo endotérmico, é espontâneo a temperaturas acima do ponto de congelamento da água (0 °C). O processo reverso, o congelamento da água, é espontâneo a temperaturas abaixo de 0 °C. Portanto, sabemos que o gelo à temperatura ambiente se fundirá e a água colocada em um congelador a −20 °C virará gelo; ambos os processos são espontâneos, mesmo um sendo o inverso do outro. No Capítulo 19 abordaremos a espontaneidade dos processos de maneira mais completa. Veremos por que um processo pode ser espontâneo a certa temperatura, mas não em outra, como, nesse caso, para a transformação da água em gelo.

Entretanto, apesar desses fatores complicadores, você deve prestar atenção às variações de entalpia nas reações. Como observação geral, quando a variação de energia é grande, ela é o fator predominante na determinação da espontaneidade. Portanto, reações para as quais o ΔH é *grande* e *negativo* tendem a ser espontâneas. Reações para as quais o ΔH é *grande* e *positivo* tendem a ser espontâneas no sentido inverso. Existem inúmeras maneiras pelas quais a entalpia de uma reação pode ser estimada; a partir dessas estimativas, a possibilidade de a reação ser termodinamicamente favorável pode ser prevista.

5.5 Calorimetria

O valor de ΔH pode ser determinado experimentalmente pela medida do fluxo de calor que acompanha uma reação à pressão constante. Quando o calor flui para dentro ou para fora de uma substância, a temperatura da substância varia. Experimentalmente, podemos determinar o fluxo de calor associado a uma reação química medindo a variação de temperatura produzida. A medição do fluxo de calor é a **calorimetria**; o aparelho utilizado para medir o fluxo de calor chama-se **calorímetro**.

Capacidade calorífica e calor específico

Os objetos podem emitir ou absorver calor: o carvão incandescente emite calor na forma de energia radiante; uma bolsa de gelo absorve calor quando é colocada sobre um tornozelo inchado. A emissão ou absorção de calor faz com que um objeto varie sua temperatura. A variação de temperatura ocorrida em um objeto quando ele absorve certa quantidade de energia é determinada por sua **capacidade calorífica**. A capacidade calorífica de um objeto é a quantidade de calor necessária para aumentar sua temperatura em 1 K (ou 1 °C). Quanto maior a capacidade calorífica, maior o calor necessário para produzir determinado aumento de temperatura.

Para substâncias puras, a capacidade calorífica é geralmente dada para uma quantidade específica de substância. A capacidade calorífica de 1 mol de substância é chamada sua **capacidade calorífica molar**. A capacidade calo-

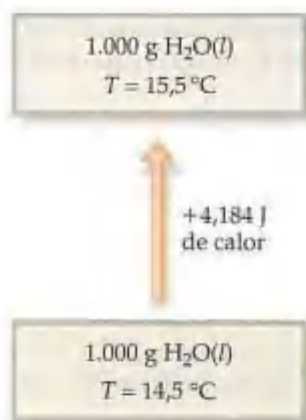



Figura 5.17 O calor específico indica a quantidade de calor que deve ser fornecida a 1 g de certa substância para aumentar sua temperatura em 1 K (ou °C). Os calores específicos podem variar ligeiramente com a temperatura, de forma que, para medidas exatas, a temperatura é especificada. Por exemplo, o calor específico da $H_2O(l)$ a 14,5°C é 4,184 J/g K; o fornecimento de 4,184 J de calor aumenta a temperatura da água para 15,5 °C. Essa quantidade de energia define a caloria: 1 cal = 4,184 J.

rífica de 1 g de substância é chamada *capacidade calorífica específica*, ou simplesmente **calor específico** (Figura 5.17). O calor específico de uma substância pode ser determinado experimentalmente medindo-se a variação de temperatura, ΔT, que uma massa conhecida, m, da substância sofre ao ganhar ou perder certa quantidade específica de calor, q:

$$\text{Calor específico} = \frac{\text{(quantidade de calor transferido)}}{\text{(gramas da substância)} \times \text{(variação da temperatura)}}$$

$$= \frac{q}{m \times \Delta T} \qquad [5.21]$$

Por exemplo, são necessários 209 J para aumentar a temperatura de 50,0 g de água em 1,00 K. Logo, o calor específico da água é:

$$\text{Calor específico} = \frac{209 \text{ J}}{(50{,}0 \text{ g})(1{,}00 \text{ K})} = 4{,}18 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Uma variação de temperatura em kelvins é igual em valor à variação de temperatura em graus Celsius: ΔT em K = ΔT em °C. (Seção 1.4) Quando a amostra ganha calor (q positivo), a temperatura da amostra aumenta (ΔT positivo).

Os calores específicos de várias substâncias são indicados na Tabela 5.2. Observe que o calor específico da água líquida é maior do que o das outras substâncias relacionadas.

TABELA 5.2 Calores específicos de algumas substâncias a 298 K

Elementos		Compostos	
Substância	**Calor específico (J/g K)**	**Substância**	**Calor específico (J/g K)**
$N_2(g)$	1,04	$H_2O(l)$	4,18
$Al(s)$	0,90	$CH_4(g)$	2,20
$Fe(s)$	0,45	$CO_2(g)$	0,84
$Hg(l)$	0,14	$CaCO_3(s)$	0,82

Por exemplo, ele é aproximadamente cinco vezes maior que o do alumínio metálico. O alto calor específico da água afeta o clima da Terra porque ele mantém as temperaturas dos oceanos relativamente resistentes às variações. É também muito importante para a manutenção de temperatura constante em nossos corpos, como será discutido no quadro "A química e a vida", mais ao final deste capítulo.

Podemos calcular a quantidade de calor que uma substância ganhou ou perdeu utilizando seu calor específico junto com sua massa medida e a variação de temperatura. Ao reordenarmos a Equação 5.21, temos:

$$q = \text{(calor específico)} \times \text{(gramas da substância)} \times \Delta T \qquad [5.22]$$

COMO FAZER 5.6

(a) Qual a quantidade de calor necessária para aquecer 250 g de água (aproximadamente um copo) de 22 °C (mais ou menos a temperatura ambiente) até aproximadamente seu ponto de ebulição, 98 °C? O calor específico da água é 4,18 J/g K. **(b)** Qual é a capacidade calorífica molar da água?

Solução

Análise: no item (a) temos de encontrar a quantidade total de calor necessária para aquecer a amostra de água. No item (b) temos de calcular a capacidade calorífica molar da água.

Planejamento: sabemos a quantidade total de água e o calor específico (isto é, a capacidade calorífica por grama) de água. Com isso e a variação total de temperatura envolvida, podemos calcular a quantidade de calor.

Resolução: a água sofre uma variação de temperatura de $\Delta T = 98\ °C - 22\ °C = 76\ °C = 76\ K$. Usando a Equação 5.22, temos

$$q = (\text{calor específico da } H_2O) \times (\text{gramas de } H_2O) \times \Delta T$$
$$= (4{,}18\ J/g\ K)(250\ g)(76\ K) = 7{,}9 \times 10^4\ J$$

(b) A capacidade calorífica molar é a capacidade calorífica de 1 mol de substância. Utilizando os pesos atômicos do hidrogênio e do oxigênio, temos que 1 mol de H_2O = 18,0 g de H_2O. A partir do calor específico dado no item (a), temos:

$$\text{Capacidade calorífica molar} = 4{,}18\ J/g\ K\left(\frac{18{,}0\ g}{1\ mol}\right) = 75{,}2\ J/mol\ K$$

PRATIQUE

(a) Grandes camadas de pedras são utilizadas em algumas residências com aquecimento solar para armazenar calor. Suponha que o calor específico das pedras seja 0,82 J/g K. Calcule a quantidade de calor absorvido por 50,0 kg de pedras se sua temperatura aumentar 12 °C. **(b)** Qual variação de temperatura essas pedras sofreriam se elas emitissem 450 kJ de calor?

Respostas: **(a)** $4{,}9 \times 10^5$ J; **(b)** 11 K = 11 °C de redução.

Calorimetria a pressão constante

As técnicas e os equipamentos aplicados em calorimetria dependem da natureza do processo estudado. Para muitas reações, como as que ocorrem em solução, é fácil controlar a pressão para que ΔH seja medido diretamente. (Lembre-se de que $\Delta H = q_p$.) Apesar de os calorímetros utilizados para trabalhos altamente acurados serem instrumentos de precisão, um calorímetro bem simples, do tipo 'copo de isopor', como mostrado na Figura 5.18, é muito utilizado em laboratórios de química geral para ilustrar os princípios da calorimetria. Uma vez que o calorímetro não é lacrado, a reação ocorre essencialmente sob a pressão constante da atmosfera.

Se supusermos que o calorímetro evita perfeitamente o ganho ou a perda de calor da solução para sua vizinhança, o calor obtido pela solução tem de ser produzido pela reação química sob estudo. Em outras palavras, o calor produzido pela reação, q_r, é inteiramente absorvido pela solução; ele não escapa do calorímetro. (Supomos também que o próprio calorímetro não absorva calor. No caso do calorímetro de copo de isopor, essa é uma aproximação razoável porque o calorímetro tem condutividade térmica e capacidade calorífica muito baixas.) Para uma reação exotérmica, o calor é 'dispendido' pela reação e 'obtido' pela solução, portanto, a temperatura da solução sobe. O contrário ocorre para uma reação endotérmica. O calor absorvido pela solução, $q_{solução}$, é conseqüentemente igual em valor absoluto e de sinal contrário a partir de q_r: $q_{solução} = -q_r$. O valor de $q_{solução}$ é facilmente calculado a partir da massa da solução, de seu calor específico e da variação de temperatura:

Figura 5.18 Calorímetro de copo de café, no qual as reações ocorrem a pressão constante.

$$q_{solução} = (\text{calor específico da solução}) \times (\text{gramas de solução}) \times \Delta T = -q_r \quad [5.23]$$

Para soluções aquosas diluídas, o calor específico da solução será aproximadamente o mesmo da água, 4,18 J/g K. A Equação 5.23 possibilita o cálculo de q_r a partir da variação de temperatura da solução na qual a reação ocorre. Um aumento de temperatura ($\Delta T > 0$) significa que a reação é exotérmica ($q_r < 0$).

COMO FAZER 5.7

Quando um aluno mistura 50 mL de 1,0 mol/L de HCl e 50 mL de 1,0 mol/L de NaOH em um calorímetro de copo de isopor, a temperatura da solução resultante aumenta de 21,0 °C para 27,5 °C. Calcule a variação de entalpia para a reação, supondo que o calorímetro perde apenas uma quantidade desprezível de calor, que o volume total da solução é 100 mL, que sua densidade é 1,0 g/mL e que seu calor específico é 4,18 J/g K.

Solução

Análise: precisamos calcular um calor de reação por mol, tendo sido dados aumento de temperatura, quantidade de matéria envolvida e informações suficientes para calcular a capacidade calorífica do sistema.

Planejamento: o calor total liberado pode ser calculado a partir da variação de temperatura, do volume da solução, de sua densidade e do calor específico.

Resolução: como o volume total da solução é 100 mL, sua massa é (100 mL)(1,0 g/mL) = 100 g

A variação de temperatura é:

$$27{,}5\ °C - 21{,}0\ °C = 6{,}5\ °C = 6{,}5\ K$$

Uma vez que a temperatura aumenta, a reação tem de ser exotérmica:

$$q_r = -\text{(calor específico da solução)} \times \text{(gramas da solução)} \times \Delta T$$

$$-(4{,}18\ J/g\ K)(100\ g)(6{,}5\ K) = -2{,}7 \times 10^3\ J = -2{,}7\ kJ$$

Como o processo ocorre a pressão constante,

$$\Delta H = q_p = -2{,}7\ kJ$$

Para expressar a variação de entalpia em termos de quantidade de matéria, utilizamos o fato de que a quantidade de matéria de HCl e NaOH são dadas pelo produto dos respectivos volumes de solução (50 mL = 0,050 L) pelas concentrações:

$$(0{,}050\ L)(1{,}0\ mol/L) = 0{,}050\ mol$$

Assim, a variação de entalpia por mol de HCl (ou NaOH) é:

$$\Delta H = -2{,}7\ kJ/0{,}050\ mol = -54\ kJ/mol$$

Conferência: ΔH é negativo (exotérmico), o que é esperado para a reação de um ácido com uma base. A magnitude molar do calor liberado parece razoável.

PRATIQUE

Quando 50,0 mL de 0,100 mol/L de $AgNO_3$ e 50,0 mL de 0,100 mol/L de HCl são misturados em um calorímetro à pressão constante, a temperatura da mistura aumenta de 22,30 °C para 23,11 °C. O aumento de temperatura é provocado pela seguinte reação:

$$AgNO_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3(aq)$$

Calcule ΔH para essa reação, supondo que a solução combinada tenha massa de 100,0 g e calor específico de 4,18 J/g °C.

Resposta: – 68.000 J/mol = – 68 kJ/mol

Bomba calorimétrica (calorimetria de volume constante)

Figura 5.19 Vista em corte de uma bomba calorimétrica, na qual as reações ocorrem a volume constante.

ATIVIDADE
Calorimetria

A calorimetria pode ser utilizada para estudar a energia química potencial acumulada nas substâncias. Um dos tipos de reações mais importantes estudado com a utilização da calorimetria é a combustão, em que um composto (normalmente composto orgânico) reage completamente com o oxigênio em excesso. (Seção 3.2) As reações de combustão são mais convenientemente estudadas utilizando-se **bomba calorimétrica**, aparelho representado esquematicamente na Figura 5.19. A substância a ser estudada é colocada em um cadinho dentro de um recipiente lacrado chamado *bomba*. A bomba, desenvolvida para resistir a altas temperaturas, tem uma válvula de entrada por onde são adicionados oxigênio e contatos elétricos para dar início à combustão. Após a amostra ter sido colocada na bomba, ela é lacrada e pressurizada com oxigênio. Em seguida é colocada no calorímetro, que é basicamente um recipiente isolado, e coberta com uma quantidade de água medida de maneira precisa. Assim que todos os componentes dentro do calorímetro alcançarem a mesma temperatura, a reação de combustão é iniciada com a passagem de uma corrente elétrica através de um fio fino em contato com a amostra. Quando o fio esquenta o suficiente, a amostra pega fogo.

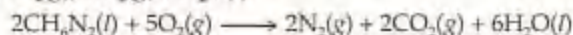
É liberado calor quando ocorre combustão. Esse calor é absorvido pelo conteúdo do calorímetro, causando aumento na temperatura da água. A temperatura da água é medida cuidadosamente antes e depois da reação, quando o conteúdo do calorímetro tiver uma vez mais alcançado temperatura normal. O calor liberado na combustão da amostra é absorvido por sua vizinhança (o conteúdo do calorímetro).

Para calcular o calor de combustão a partir do aumento de temperatura medido na bomba calorimétrica, temos de saber a capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal}. Essa quantidade é determinada pela combustão de uma amostra que libera certa quantidade conhecida de calor e pela medida da variação de temperatura resultante. Por exemplo, a combustão de exatamente 1 g de ácido benzóico, $C_7H_6O_2$, em uma bomba calorimétrica produz 26,38 kJ de calor. Suponha que 1,000 g de ácido benzóico sofre combustão em um calorímetro e tem sua temperatura aumentada em 4,857 °C. A capacidade calorífica do calorímetro é dada por C_{calor}, = 26,38 kJ/4,857 °C. Por conhecer o valor de C_{cal}, podemos medir as variações de temperatura produzidas por outras reações, a partir delas podendo calcular o calor liberado na reação, q_r:

$$q_r = -C_{cal} \times \Delta T \qquad [5.24]$$

COMO FAZER 5.8

Metilhidrazina (CH_6N_2) é comumente utilizado como um combustível líquido de foguete. A combustão da metilhidrazina com o oxigênio produz $N_2(g)$, $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$:

$$2CH_6N_2(l) + 5O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 2CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Quando 4,00 g de metilhidrazina sofrem combustão em uma bomba calorimétrica, a temperatura do calorímetro aumenta de 25,00 °C para 39,50 °C. Em um experimento separado, a capacidade calorífica do calorímetro é medida, encontrando-se o valor de 7,794 kJ/°C. Qual é o calor de reação para a combustão de um mol de CH_6N_2 nesse calorímetro?

Solução

Análise: temos a variação de temperatura e a capacidade calorífica total do calorímetro. Também nos é fornecida a quantidade de reagente que sofre combustão. O objetivo é calcular a variação de entalpia por mol para a combustão do reagente.

Planejamento: primeiro calcularemos o calor liberado pela combustão da amostra de 4,00 g. Depois calcularemos o calor liberado por mol de composto.

Resolução: para a combustão da amostra de 4,00 g de metilhidrazina, a variação de temperatura do calorímetro é

$$\Delta T = (39{,}50\ °C - 25{,}00\ °C) = 14{,}50\ °C$$

Podemos utilizar esse valor e o valor para C_{cal} ao calcular o calor de reação (Equação 5.24):

$$q_r = -C_{cal} \times \Delta T = -(7{,}794\ kJ/°C)(14{,}50\ °C) = -113{,}0\ kJ$$

Podemos facilmente converter esse valor de calor de reação para um mol de CH_6N_2:

$$\left(\frac{-113{,}0\ kJ}{4{,}00\ g\ de\ CH_6N_2}\right)\times\left(\frac{46{,}1\ g\ de\ CH_6N_2}{1\ mol\ de\ CH_6N_2}\right) = -1{,}30\times10^3\ kJ/mol\ de\ CH_6N_2$$

Conferência: as unidades se cancelam adequadamente e o sinal da resposta é negativo, como deveria ser para uma reação exotérmica.

PRATIQUE

Uma amostra de 0,5865 g de ácido lático ($HC_3H_5O_3$) é queimada em um calorímetro cuja capacidade calorífica é de 4,812 kJ/°C. A temperatura aumenta de 23,10 °C para 24,95 °C. Calcule o calor de combustão de **(a)** ácido láctico por grama e **(b)** por mol.

Respostas: **(a)** –15,2 kJ/g; **(b)** –1370 kJ/mol

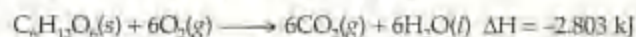
Como as reações em uma bomba calorimétrica são realizadas sob condições de volume constante, o calor transferido corresponde mais propriamente à variação da energia interna, ΔE, do que à variação de entalpia, ΔH (Equação 5.14). Para a maioria das reações, no entanto, a diferença entre ΔE e ΔH é muito pequena. Para a reação constante em "Como fazer 5.8", por exemplo, a diferença entre ΔE e ΔH é de aproximadamente apenas 1 kJ/mol – uma diferença menor que 0,1%. É possível se corrigir as variações de calor medidas para obtenção de valores de ΔH; elas formam a base das tabelas de variação de entalpia que veremos nas seções seguintes. No entanto, não precisamos nos preocupar com a maneira como essas pequenas correções são feitas.

A química e a vida Regulagem da temperatura corporal

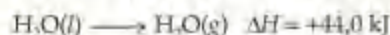
Para a maioria de nós, a pergunta "Você está com febre?" foi uma das nossas primeiras introduções ao diagnóstico médico. De fato, um desvio na temperatura corporal de apenas alguns graus indica que alguma coisa está errada. No laboratório você já deve ter tentado manter uma solução ou banho de água a uma temperatura constante, descobrindo quanto pode ser difícil manter a solução em uma faixa de temperatura muito estreita. No entanto, nosso organismo consegue manter uma temperatura quase constante apesar de variações bruscas no tempo, níveis de atividade física e períodos de alta atividade metabólica (como após as refeições). Como o corpo humano consegue administrar essa tarefa e como esta se relaciona com alguns dos tópicos que abordamos nesse capítulo?

Manter uma temperatura próxima à constante é uma das funções fisiológicas primárias do corpo humano. A temperatura corporal normal geralmente varia de 35,8 a 37,2 °C (96,5 a 99°F). Essa faixa muito estreita de temperatura é essencial para o funcionamento apropriado dos músculos e para o controle das velocidades das reações bioquímicas no organismo. Aprenderemos mais sobre os efeitos da temperatura nas velocidades das reações no Capítulo 14. A temperatura é regulada por uma parte da base do cérebro humano chamada de *hipotálamo*. O hipotálamo age como um termostato da temperatura corporal. Quando a temperatura ultrapassa o limite superior da faixa normal, o hipotálamo aciona mecanismos para baixar a temperatura. Analogamente, ele aciona mecanismos para aumentar a temperatura se a temperatura corporal abaixa muito.

Para entender qualitativamente como os mecanismos de aquecimento e resfriamento do corpo funcionam, podemos ver o corpo como um sistema termodinâmico. O corpo aumenta seu conteúdo energético interno pela ingestão de alimentos da vizinhança. Os alimentos, como a glicose ($C_6H_{12}O_6$), são metabolizados — processo que é basicamente uma oxidação controlada em CO_2 e H_2O:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \quad \Delta H = -2.803 \text{ kJ}$$

Aproximadamente 40% da energia produzida é utilizada para realizar trabalho na forma de contrações musculares e nervosas. O restante da energia é liberada como calor, parte da qual é usada para manter a temperatura corporal. Quando o organismo produz muito calor, como durante esforço físico pesado, ele dissipa o excesso para a vizinhança.

O calor é transferido do corpo para a vizinhança primariamente por *radiação, convecção e evaporação*. A radiação é a perda direta de calor do corpo para vizinhanças mais frias, quase como uma trempe de fogão irradia calor para sua vizinhança. A convecção é a perda de calor pelo efeito do aquecimento do ar que está em contato com o corpo. O ar aquecido sobe e é substituído pelo ar mais frio, e o processo continua. As roupas mais quentes, que geralmente se compõem de camadas isolantes de material com 'ar morto' entre elas, diminuem a perda de calor por convecção em climas mais frios. O resfriamento evaporativo ocorre quando a transpiração é gerada na superfície da pele pelas glândulas sudoríferas. O calor é removido do corpo à medida que o suor evapora para a vizinhança. O suor é predominantemente água, logo o processo envolvido é uma conversão endotérmica de água líquida em vapor de água:

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H = +44,0 \text{ kJ}$$

A velocidade com que o resfriamento evaporativo oc... diminui à medida que a umidade atmosférica aumen... essa é a razão pela qual as pessoas se sentem mais suada... desconfortáveis em dias quentes e úmidos.

Quando o hipotálamo percebe que a temperatura cor... ral aumentou muito, ele aumenta a perda de calor pelo c... po de duas formas principais. Primeiramente, ele ele... fluxo de sangue próximo à superfície da pele, o que perm... um resfriamento por radiação e convecção. A aparência ... borizada' de um indivíduo é resultado desse aumento ... fluxo subcutâneo de sangue. Em segundo lugar, o hipot... mo estimula a secreção de suor pelas glândulas sudorífer... o que aumenta o resfriamento por evaporação. Durante p... ríodos de atividade extrema, a quantidade de líquido sec... tado como suor pode ser tão alta quanto 2 a 4 litros por ho... Como resultado, a água deve ser reposta no corpo durar... esses períodos (Figura 5.20). Se o corpo perde muito flui... através da transpiração, ele não será mais capaz de re... friar-se e o volume de sangue diminui, o que pode leva... *exaustão por calor* ou ao mais sério e potencialmente fatal ... *que cardíaco*, durante o qual a temperatura do corpo pode s... bir tão alto quanto 41 a 45°C (106 a 113°F).

Quando a temperatura corporal abaixa muito, o hipotál... mo diminui o fluxo sanguíneo na superfície da pele, co... isso diminuindo a perda de calor. Ele também inicia peque... nas contrações involuntárias dos músculos; as reações bi... químicas que geram a energia para realizar esse trabalh... também geram mais calor para o corpo. Quando as contr... ções musculares são muito intensas, a pessoa sente um *cal... frio*. Se o corpo é incapaz de manter a temperatura acima d... 35° (95°F), pode ocorrer condição muito grave de *hipotermia*.

A capacidade de o corpo humano manter sua temperat... ra 'ajustando' a quantidade de calor gerada e transferid... para sua vizinhança é verdadeiramente notável. Se você f... zer cursos de anatomia e psicologia, será possível ver muita... outras aplicações de termoquímica e termodinâmica para s... compreender como o corpo humano funciona.

Figura 5.20 O corredor de maratona deve repor constantemente a água do corpo perdida através da transpiração.

5.6 Lei de Hess

Muitas entalpias de reação foram medidas e arranjadas em forma de tabela. Nesta seção e na próxima veremos que é normalmente possível calcular o ΔH para uma reação a partir dos valores de ΔH tabulados para outras reações. Assim, não é necessário fazer medições calorimétricas para todas as reações.

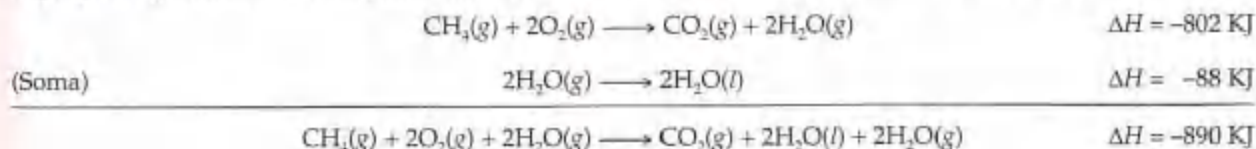
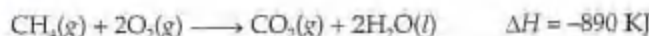
Em virtude de a entalpia ser uma função de estado, a variação de entalpia, ΔH, associada a qualquer processo químico depende unicamente da quantidade de substância que sofre variação, da natureza do estado inicial dos reagentes e do estado final dos produtos. Isso significa que se uma reação específica pode ser executada em uma etapa ou em uma série de etapas, a soma das variações de entalpia associadas às etapas individuais deve ser a mesma da variação de entalpia associada a um processo de etapa única. Como exemplo, a combustão de gás metano, $CH_4(g)$, para formar $CO_2(g)$ e água líquida pode ser considerada em duas etapas: (1) a combustão de $CH_4(g)$, para formar $CO_2(g)$ e água líquida, $H_2O(g)$, e (2) a condensação de água gasosa para formar água líquida, $H_2O(l)$. A variação de entalpia para o processo total é simplesmente a soma das variações de entalpia para essas duas etapas:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -802 \text{ KJ}$$

$$\text{(Soma)} \qquad 2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -88 \text{ KJ}$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) + 2H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -890 \text{ KJ}$$

A equação simplificada é

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890 \text{ KJ}$$

Para se obter a equação simplificada, a soma dos reagentes das duas equações é colocada de um lado da seta, e a soma dos produtos, do outro. Uma vez que $2H_2O(g)$ ocorre em ambos os lados, ele pode ser cancelado como um algarismo algébrico que aparece nos dois lados de um sinal de igual.

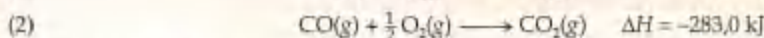
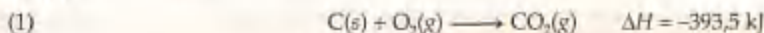
A **lei de Hess** *estabelece que se uma reação for executada em uma série de etapas, o ΔH para a reação será igual à soma das variações de entalpia para as etapas individuais.* A variação de entalpia total para o processo é independente do número de etapas ou da natureza particular da maneira pela qual a reação é executada. Podemos, então, calcular o ΔH para qualquer processo, desde que encontremos uma rota por que ΔH seja conhecido para cada etapa. Isso significa que um número relativamente pequeno de medidas experimentais pode ser usado para calcular o ΔH para um vasto número de reações diferentes.

A lei de Hess fornece um meio útil de se calcular as variações de energia que são difíceis de medir diretamente. Por exemplo, é impossível medir diretamente a entalpia de combustão do carbono para formar monóxido de carbono. A combustão de 1 mol de carbono com 0,5 mol de O_2 produz não só CO, mas também CO_2, deixando algum carbono sem reagir. No entanto, tanto o carbono sólido como o monóxido de carbono podem ser completamente queimados em O_2 para produzir CO_2. Podemos utilizar as variações de entalpia dessas reações para calcularmos o calor de combustão de C para CO, como mostrado em "Como fazer 5.9".

COMO FAZER 5.9

A entalpia de combustão de C em CO_2 é $-393{,}5$ kJ/mol de C, e a entalpia de combustão de CO em CO_2 é $-283{,}0$ kJ/mol de CO:

(1) $$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}5 \text{ kJ}$$

(2) $$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -283{,}0 \text{ kJ}$$

Utilizando-se esses dados, calcule a entalpia de combustão de C para CO:

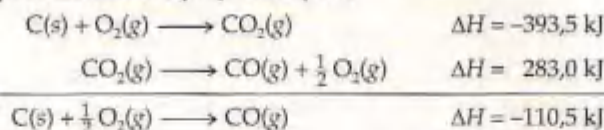
(3) $$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

Solução

Análise: duas entalpias de combustão nos são fornecidas, e nosso objetivo é combiná-las de modo a obter a entalpia de combustão de um terceiro processo.

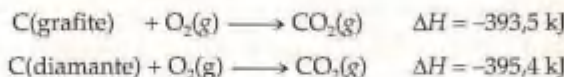
Planejamento: manipularemos as duas equações fornecidas para que, quando somadas, elas forneçam a reação desejada. Ao mesmo tempo, aplicaremos a lei de Hess para observarmos as variações de entalpia para as duas reações.

Resolução: para utilizarmos as equações (1) e (2), ordenamo-las de tal forma que $C(s)$ fique no lado do reagente e $CO(g)$ fique no lado do produto, como a reação-alvo, equação (3). Como a equação (1) tem $C(s)$ como reagente, podemos utilizar a equação como ela está. No entanto, precisamos inverter a equação (2) para que $CO(g)$ seja um produto. Lembre-se de que quando as reações são invertidas, o sinal de ΔH também o é. Ordenamos as duas equações para que elas possam ser somadas para fornecer a equação desejada:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}5 \text{ kJ}$$
$$CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = 283{,}0 \text{ kJ}$$
$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110{,}5 \text{ kJ}$$

Quando somamos as duas equações, $CO_2(g)$ aparece em ambos os lados da seta, portanto, sendo cancelado. Da mesma forma, $\frac{1}{2}O_2(g)$ é eliminado dos dois lados.

PRATIQUE

O carbono ocorre em duas formas, grafite e diamante. A entalpia de combustão da grafite é – 393,5 kJ/mol, a do diamante, – 395,4 kJ/mol:

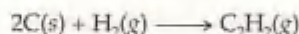
$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}5 \text{ kJ}$$
$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -395{,}4 \text{ kJ}$$

Calcule o ΔH para a conversão de grafite em diamante:

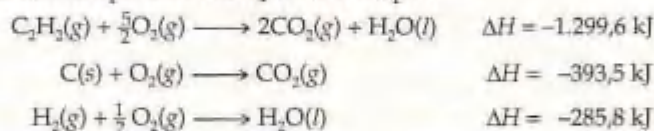
$$C(\text{grafite}) \longrightarrow C(\text{diamante})$$

Resposta: +1,9 kJ

COMO FAZER 5.10

Calcule o ΔH para a reação:

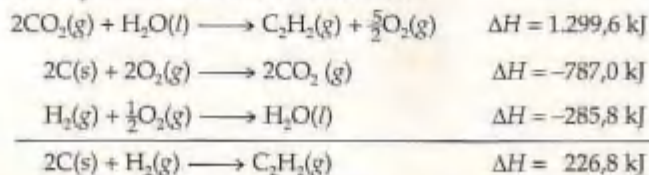
$$2C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

dadas as seguintes reações e suas respectivas variações de entalpia:

$$C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -1.299{,}6 \text{ kJ}$$
$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -393{,}5 \text{ kJ}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -285{,}8 \text{ kJ}$$

Solução

Análise: para calcular a variação de entalpia para uma reação devemos utilizar os dados fornecidos para três outros processos. Usamos esses dados tirando proveito da lei de Hess.

Planejamento: somaremos as três equações ou seus inversos e multiplicaremos cada uma por um coeficiente apropriado, para que a equação líquida seja a de nosso interesse. Ao mesmo tempo, observaremos os valores de ΔH, invertendo seus sinais se as reações forem invertidas e multiplicando-os por qualquer que seja o coeficiente aplicado na equação.

Resolução: a equação-alvo tem C_2H_2 como um produto. Por isso, invertemos a primeira equação. O sinal do ΔH é, alterado. A equação desejada tem $2C(s)$ como reagente, portanto, multiplicamos a segunda equação e seu ΔH por 2. Em razão de a equação-alvo ter H_2 como reagente, mantemos a terceira equação sem alterações. Somamos, então, as três equações e suas variações de entalpia de acordo com a lei de Hess:

$$2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = 1.299{,}6 \text{ kJ}$$
$$2C(s) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -787{,}0 \text{ kJ}$$
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -285{,}8 \text{ kJ}$$
$$2C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \qquad \Delta H = 226{,}8 \text{ kJ}$$

Quando as equações são somadas, existem $2CO_2$, $\frac{5}{2}O_2$ e H_2O em ambos os lados da seta. Eles são cancelados ao escrevermos a equação simplificada.

Conferência: o procedimento deve estar correto porque obtivemos a equação simplificada correta. Em casos como este, você deve voltar às manipulações numéricas dos valores de ΔH para certificar-se de que não cometeu, inadvertidamente, algum erro em relação aos sinais.

PRATIQUE

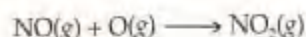
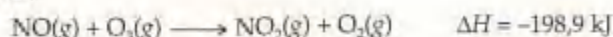
Calcule o ΔH para a reação:

$$NO(g) + O(g) \longrightarrow NO_2(g)$$

dadas as seguintes informações:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -198{,}9 \text{ kJ}$$

$$O_3(g) \longrightarrow \tfrac{3}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = -142{,}3 \text{ kJ}$$

$$O_2(g) \longrightarrow 2O(g) \qquad \Delta H = 495{,}0 \text{ kJ}$$

Resposta: – 304,1 kJ

Em muitos casos, acontecerá de uma dada reação poder ser alcançada por mais de um conjunto gradual de equações. O valor final de ΔH para uma reação dependerá da forma em que a decompormos para utilizarmos a lei de Hess? H é uma função de estado, portanto *sempre teremos o mesmo valor de ΔH para uma reação total, não importando quantas etapas aplicamos para chegar aos produtos finais.* Por exemplo, considere a reação de metano (CH_4) e oxigênio (O_2) para formar CO_2 e H_2O. Podemos visualizar a reação formando CO_2 diretamente, como fizemos antes, ou com a formação inicial de CO, que sofre combustão para CO_2. Essas escolhas são comparadas na Figura 5.21. Por H ser uma função de estado, ambos os caminhos produzem o mesmo valor de ΔH. No diagrama de entalpia, isso significa $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

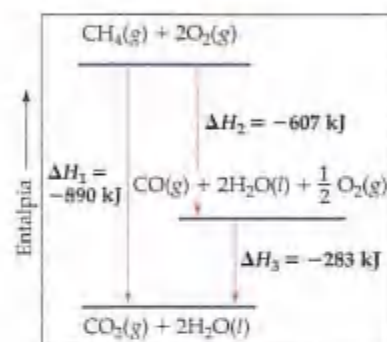



Figura 5.21 A quantidade de calor gerada pela combustão de 1 mol de CH_4 independe se a reação ocorre em uma ou mais etapas: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

5.7 Entalpias de formação

Utilizando os métodos que acabamos de ver, podemos calcular as variações de entalpia para um grande número de reações a partir de valores de ΔH encontrados em tabelas. Muitos dados experimentais são relacionados em tabelas de acordo com o tipo de processo. Por exemplo, existem extensas tabelas de *entalpias de vaporização* (ΔH para conversão de líquidos em gases), *entalpias de fusão* (ΔH para fusão de sólidos), *entalpias de combustão* (ΔH para a combustão de uma substância em oxigênio), e assim por diante. Um processo particularmente importante utilizado para arranjar dados termoquímicos em tabela é a formação de um composto a partir de seus elementos constituintes. A variação de entalpia associada a esse processo é chamada **entalpia de formação** (ou *calor de formação*) e é indicada por ΔH_f, onde o subscrito f indica que a substância foi *formada* a partir de seus elementos.

A ordem de grandeza de qualquer variação de entalpia depende das condições de temperatura, pressão e estado (gás, líquido ou sólido, forma cristalina) dos reagentes e produtos. Para se comparar as entalpias de diferentes reações, temos de definir um conjunto de condições, chamado *estado padrão*, no qual a maioria das entalpias são tabeladas.

TABELA 5.3 Entalpias padrão de formação, ΔH_f°, a 298 K

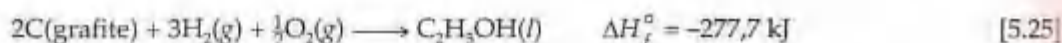
Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226,7	Etano	$C_2H_6(g)$	–84,68
Água	$H_2O(l)$	–285,8	Etanol	$C_2H_5OH(l)$	–277,7
Amônia	$NH_3(g)$	–46,19	Etileno	$C_2H_4(g)$	52,30
Benzeno	$C_6H_6(l)$	49,0	Fluoreto de hidrogênio	$HF(g)$	–268,6
Bicarbonato de sódio	$NaHCO_3(s)$	–947,7	Glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	–1.273

TABELA 5.3 Entalpias padrão de formação, ΔH_f°, a 298 K (*continuação*)

Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Brometo de hidrogênio	$HBr(g)$	−36,23	Iodeto de hidrogênio	$HI(g)$	25,9
Carbonato de cálcio	$CaCO_3(s)$	−1.207,1	Metano	$CH_4(g)$	−74,8
Carbonato de sódio	$Na_2CO_3(s)$	−1.130,9	Metanol	$CH_3OH(l)$	−238,6
Cloreto de hidrogênio	$HCl(g)$	−92,30	Monóxido de carbono	$CO(g)$	−110,5
Cloreto de prata	$AgCl(s)$	−127,0	Óxido de cálcio	$CaO(s)$	−635,5
Cloreto de sódio	$NaCl(s)$	−410,9	Propano	$C_3H_8(g)$	−103,85
Diamante	$C(s)$	1,88	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	−2.221
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393,5	Vapor de água	$H_2O(g)$	−241,8

O estado padrão de uma substância é sua forma pura à pressão atmosférica (1 atm; Seção 10.2) e à temperatura de interesse, a qual normalmente escolhemos ser 298 K (25 °C). A **entalpia padrão** de uma reação é definida como a variação de entalpia quando todos os reagentes e produtos estão em seus estados padrão. Indicamos uma entalpia padrão como ΔH°, onde o índice superior "°" indica condições de estado padrão.

A **entalpia padrão de formação** de um composto, ΔH_f° é a variação da entalpia para a reação que forma 1 mol do composto a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seus estados padrão. Normalmente informamos valores de ΔH_f° a 298 K. Se um elemento existir em mais de uma forma sob condições padrão, a forma mais estável do elemento é utilizada para a reação de formação. Por exemplo, a entalpia padrão de formação para o etanol, C_2H_5OH, é a variação de entalpia para a seguinte reação:

$$2C(\text{grafite}) + 3H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \Delta H_f^\circ = -277{,}7 \text{ kJ} \qquad [5.25]$$

A fonte elementar de oxigênio é O_2, e não O ou O_3, porque O_2 é a forma estável do oxigênio a 298 K e à pressão atmosférica padrão. Similarmente, a fonte elementar de carbono é grafite e não diamante, porque a grafite é mais estável (energia mais baixa) a 298 K e à pressão atmosférica padrão (veja o quadro "Pratique 5.9"). Da mesma maneira, a forma mais estável do hidrogênio sob condições padrão é $H_2(g)$; portanto, ela é utilizada como a fonte do hidrogênio na Equação 5.25.

A estequiometria de reações de formação sempre indica que 1 mol da substância desejada é produzido, como na Equação 5.25. Como resultado, as entalpias de formação são informadas em kJ/mol da substância. Várias entalpias padrão de formação são relacionadas na Tabela 5.3. Uma tabela mais completa é fornecida no Apêndice C. Por definição, *a entalpia padrão de formação da forma mais estável de qualquer elemento é zero* porque não existe reação de formação apropriada quando o elemento já está em seu estado padrão. Assim, os valores de ΔH_f° para C (grafite), $H_2(g)$, $O_2(g)$ e os estados padrão de outros elementos são zero por definição.

FILME
Formação do brometo de alumínio

COMO FAZER 5.11

Para qual das seguintes reações a 25 °C a variação de entalpia representaria uma entalpia padrão de formação? Para as que não representam a entalpia padrão de formação, quais alterações nas condições das reações teriam de ser feitas?

(a) $2Na(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2O(s)$

(b) $2K(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2KCl(s)$

(c) $C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 6C\ (\text{diamante}) + 6H_2(g) + 3O_2(g)$

Solução

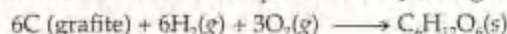
Análise: a entalpia padrão de formação é representada por uma reação na qual cada reagente é um elemento em seu estado padrão.

Planejamento: para resolver esses problemas, precisamos examinar cada equação para determinar, em primeiro lugar, qual é a reação na qual uma substância é formada a partir dos elementos. Em segundo lugar, precisamos determinar se os elementos reagentes na reação estão em seus estados padrão a 25 °C.

Resolução: no item (a,) Na_2O é formado a partir dos elementos sódio e oxigênio em seus estados apropriados, um sólido e um gás, respectivamente. Portanto, a variação de entalpia para a reação (a) corresponde à entalpia padrão de formação.

No item (b) o potássio é dado como um líquido. Ele tem de ser alterado para a forma sólida, seu estado padrão à temperatura ambiente. Além disso, 2 mols de produto são formados, de forma que a variação de entalpia para a reação na forma escrita é duas vezes a entalpia padrão de formação de $KCl(s)$.

A reação (c) não forma uma substância a partir de seus elementos. Em vez disso, uma substância se decompõe em seus elementos. Essa reação, portanto, deve ser invertida. Em segundo lugar, o elemento carbono é dado como diamante, ao passo que grafite é a forma sólida de mais baixa energia do carbono à temperatura ambiente e a certa pressão atmosférica. A equação que representa corretamente a entalpia de formação da glicose a partir de seus elementos é:

$$6C\,(\text{grafite}) + 6H_2(g) + 3O_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s)$$

PRATIQUE

Escreva a reação que corresponde à entalpia padrão de formação do tetracloreto de carbono líquido (CCl_4).

Resposta: $C(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l)$

Utilização de entalpias de formação para o cálculo de entalpias de reação

Os ΔH_f° tabulados, como os da Tabela 5.3 e do Apêndice C, têm muitas utilizações importantes. Como veremos nesta seção, podemos usar a lei de Hess para calcular a variação de entalpia padrão para qualquer reação da qual conhecemos os valores de ΔH_f° para todos os reagentes e produtos. Por exemplo, consideremos a combustão do gás propano, $C_3H_8(g)$, com oxigênio para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ sob condições padrão:

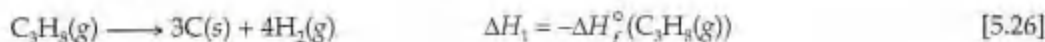
$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Podemos escrever essa equação como a soma de três reações:

$$C_3H_8(g) \longrightarrow 3C(s) + 4H_2(g) \qquad \Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g)) \qquad [5.26]$$

$$3C(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) \qquad [5.27]$$

$$4H_2(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(l) \qquad \Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) \qquad [5.28]$$

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H_r^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad [5.29]$$

Pela lei de Hess, podemos escrever a variação de entalpia padrão para a reação total, Equação 5.29, como a soma das variações de entalpia para os processos nas equações 5.26 a 5.28. Podemos, portanto, utilizar os valores da Tabela 5.3 para calcular um valor numérico para ΔH_r°:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g)) + 3\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 4\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) \\ &= -(-103{,}85\text{ kJ}) + 3(-393{,}5\text{ kJ}) + 4(-285{,}8\text{ kJ}) = -2.220\text{ kJ}\end{aligned} \qquad [5.30]$$

Vários aspectos desses cálculos dependem das diretrizes que abordamos na Seção 5.4.

1. A Equação 5.26 é o inverso da reação de formação para $C_3H_8(g)$, portanto a variação de entalpia para essa reação é $-\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g))$.
2. A Equação 5.27 é a reação de formação para 3 mols de $CO_2(g)$. Como a entalpia é uma propriedade extensiva, a variação de entalpia para essa etapa é $3\Delta H_f^\circ(CO_2(g))$. Analogamente, a variação de entalpia para a Equação 5.28 é $4\Delta H_f^\circ(H_2O(l))$. A reação especifica que foi produzido $H_2O(l)$; dessa forma, seja cuidadoso ao utilizar o valor de ΔH_f° para $H_2O(l)$, e não $H_2O(g)$.
3. Consideremos que os coeficientes estequiométricos na equação balanceada representam quantidade de matéria. Portanto, para a Equação 5.29 o valor de $\Delta H_r^\circ = -2.220$ kJ representa a variação de entalpia para a reação de 1 mols de C_3H_8 e 5 mols de O_2 para formar 3 mols de CO_2 e 4 mols de H_2O. O produto da quantidade de matéria pela variação de entalpia em kJ/mol tem as unidades kJ (quantidade de matéria) × (ΔH_f° em kJ/mol) = kJ. Informaremos, portanto, ΔH_r° em kJ.

A Figura 5.22 apresenta um diagrama de entalpia para a Equação 5.29, mostrando como ela pode ser quebrada em etapas envolvendo reações de formação.

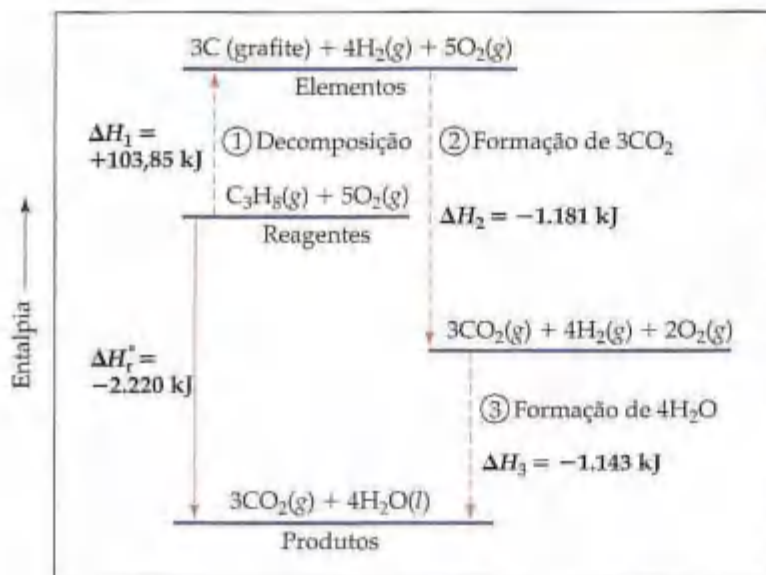



Figura 5.22 O diagrama de entalpia para a combustão de 1 mol de gás propano, $C_3H_8(g)$. A reação total é $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$. Podemos imaginar que essa reação ocorra em três etapas. Em primeiro lugar, o $C_3H_8(g)$ decompõe-se em seus elementos; logo, $\Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g))$. Em segundo, formam-se 3 mols de $CO_2(g)$; em seguida, $\Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ(CO_2(g))$. Finalmente, formam-se 4 mols de $H_2O(l)$, logo $\Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ(H_2O(l))$. A lei de Hess nos diz que $\Delta H_r^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$. Esse mesmo resultado é obtido pela Equação 5.30 porque $\Delta H_f^\circ(O_2(g)) = 0$.

Podemos reescrever qualquer reação na forma de várias reações de formação, como fizemos aqui. Podemos fazer isso, pois o calor padrão da reação é a soma dos calores padrão de formação dos produtos menos os calores padrão de formação dos reagentes:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m\,\Delta H_f^\circ(\text{reagentes}) \qquad [5.31]$$

O símbolo Σ (sigma) significa 'a soma de', e *n* e *m* são os coeficientes estequiométricos da equação química. O primeiro termo na Equação 5.31 representa as reações de formação dos produtos, que são escritos no sentido para a direita, isto é, os elementos reagindo para formar produtos. Esse termo é idêntico aos das equações 5.27 e 5.28 do exemplo anterior. O segundo termo representa o inverso das reações de formação dos reagentes, como na Equação 5.26, razão pela qual os valores de ΔH_f° têm sinal de menos na frente.

COMO FAZER 5.12

(a) Calcule a variação de entalpia padrão para a combustão de 1 mol de benzeno, $C_6H_6(l)$, em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. **(b)** Compare a quantidade de calor produzido pela combustão de 1,00 g de propano com a produzida por 1,00 g de benzeno.

Solução **(a)** Sabemos que uma reação de combustão envolve $O_2(g)$ como reagente. O primeiro passo é escrever uma equação balanceada para a reação de combustão de 1 mol de $C_6H_6(l)$:

$$C_6H_6(l) + \tfrac{15}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

Podemos calcular ΔH_r° para a reação utilizando a Equação 5.31 e os dados na Tabela 5.3. Lembre-se de multiplicar o valor de ΔH_f° para cada substância na reação por seu coeficiente estequiométrico. Lembre-se, também, de que $\Delta H_f^\circ = 0$ para qualquer elemento em sua forma mais estável sob condições padrão, portanto $\Delta H_f^\circ(O_2(g)) = 0$:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= [6\Delta H_f^\circ(CO_2) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_6) + \tfrac{15}{2}\Delta H_f^\circ(O_2)]\\ &= [6(-393{,}5\text{ kJ}) + 3(-285{,}8\text{ kJ})] - (49{,}0\text{ kJ}) + \tfrac{15}{2}(0\text{ kJ})\\ &= (-2.361 - 857{,}4 - 49{,}0)\text{ kJ}\\ &= 3.267\text{ kJ}\end{aligned}$$

(b) A partir do exemplo trabalhado no texto, $\Delta H_r^\circ = -2.220$ kJ para a combustão de 1 mol de propano. No item (a) desse exercício determinamos que $\Delta H_r^\circ = -3.267$ kJ para a combustão de 1 mol de benzeno. Para determinar o calor de combustão por grama de cada substância, utilizamos as massas molares para converter quantidade de matéria em gramas:

$$C_3H_8(g)\text{: }(-2.220\text{ kJ/mol})(1\text{ mol}/44{,}1\text{ g}) = -50{,}3\text{ kJ/g}$$

$$C_6H_6(l)\text{: }(-3.267\text{ kJ/mol})(1\text{ mol}/78{,}1\text{ g}) = -41{,}8\text{ kJ/g}$$

Tanto o propano quanto o benzeno são hidrocarbonetos. Em geral, a energia obtida a partir da combustão de um grama de hidrocarboneto está entre 40 e 50 kJ.

PRATIQUE

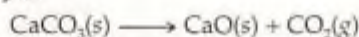
Utilizando as entalpias padrão de formação relacionadas na Tabela 5.3, calcule a variação de entalpia para a combustão de 1 mol de etanol:

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

Resposta: – 1.367 kJ

COMO FAZER 5.13

A variação padrão de entalpia para a reação:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

é 178,1 kJ. A partir dos valores para as entalpias padrão de formação de $CaO(s)$ e $CO_2(g)$ dados na Tabela 5.3, calcule a entalpia padrão de formação de $CaCO_3(s)$.

Solução

Análise: precisamos obter o $\Delta H_f^\circ(CaCO_3)$.

Planejamento: começamos escrevendo a expressão para a variação padrão de entalpia para a reação precedente:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(CaO) + \Delta H_f^\circ(CO_2)] - \Delta H_f^\circ(CaCO_3)$$

Resolução: substituindo por valores conhecidos, temos:

$$178{,}1 \text{ kJ} = -635{,}5 \text{ kJ} - 393{,}5 \text{ kJ} - \Delta H_f^\circ(CaCO_3)$$

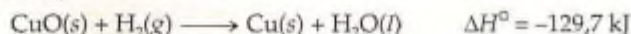
Resolvendo o $\Delta H_f^\circ(CaCO_3)$, temos:

$$\Delta H_f^\circ(CaCO_3) = -1.207{,}1 \text{ kJ/mol}$$

Conferência: espera-se que a entalpia de formação de um sólido estável como o carbonato de cálcio seja negativa, como o obtido.

PRATIQUE

Dada a seguinte entalpia padrão de reação, utilize as entalpias padrão de formação da Tabela 5.3 para calcular a entalpia padrão de formação de $CuO(s)$:

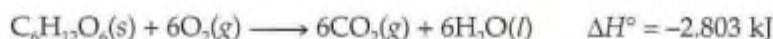
$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -129{,}7 \text{ kJ}$$

Resposta: – 156,1 kJ/mol

5.8 Alimentos e combustíveis

A maioria das reações químicas utilizadas para a produção de calor são de combustão. A energia liberada quando 1 g de uma substância sofre combustão é normalmente chamada de **calor específico de combustão**. Como o calor específico de combustão representa o calor *liberado* em uma combustão, ele é um número positivo. O calor específico de combustão de qualquer alimento ou combustível pode ser medido pela calorimetria.

Alimentos

A maior parte da energia de que nosso corpo necessita vem de carboidratos e gorduras. As formas de carboidrato conhecidas como amido são decompostas no intestino em glicose, $C_6H_{12}O_6$. A glicose é solúvel no sangue, e no corpo humano é conhecida por açúcar do sangue. Ela é transportada pelo sangue para as células, onde reage com o O_2 em uma série de etapas, produzindo $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ e energia:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2.803 \text{ kJ}$$

A decomposição dos carboidratos é rápida, portanto sua energia é fornecida rapidamente ao corpo. No entanto, o corpo armazena apenas uma quantidade muito pequena de carboidratos. O valor específico de combustão médio dos carboidratos é 17 kJ/g (4 kcal/g).

Como os carboidratos, as gorduras produzem CO_2 e H_2O quando metabolizadas e ao serem submetidas a combustão em uma bomba calorimétrica. A reação de triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$, uma gordura típica, é como segue:

$$2C_{57}H_{110}O_6(s) + 163O_2(g) \longrightarrow 114CO_2(g) + 110H_2O(l) \qquad \Delta H° = -75{,}520 \text{ kJ}$$

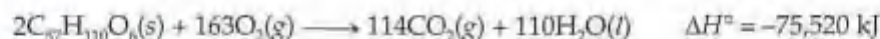



Figura 5.23 Os rótulos de alimentos processados têm informações sobre as quantidades de diferentes nutrientes em uma porção média.

O corpo utiliza a energia química dos alimentos para manter a temperatura corporal (veja o quadro "A química e a vida", na Seção 5.5), para contrair os músculos e para construir e reparar tecidos. Qualquer excesso de energia é armazenado na forma de gorduras. As gorduras são bem apropriadas para servirem como reserva de energia do corpo por, no mínimo, duas razões: (1) são insolúveis em água, o que facilita o armazenamento no corpo, e (2) produzem mais energia por grama do que proteínas ou carboidratos, o que as torna fontes de energia eficientes em termos de massa. O calor específico de combustão médio das gorduras é de 38 kJ/g (9 kcal/g).

O metabolismo de proteínas no corpo produz menos energia que a combustão em um calorímetro porque os produtos são diferentes. Proteínas contêm nitrogênio, o qual é liberado na bomba calorimétrica como N_2. No corpo, esse nitrogênio vira principalmente uréia, $(NH_2)_2CO$. As proteínas são utilizadas pelo corpo principalmente como materiais para a produção de tecidos de órgãos, pele, cabelo, músculo, e assim por diante. Em média, o metabolismo das proteínas produz 17 kJ/g (4 kcal/g), o mesmo que para carboidratos.

Os calores específicos de combustão para uma variedade de alimentos comuns são mostrados na Tabela 5.4. Os rótulos em alimentos industrializados mostram as quantidades de carboidrato, gordura e proteína contidos em uma porção média (Figura 5.23). A quantidade de energia de que o corpo necessita varia consideravelmente dependendo de fatores como peso, idade e atividade muscular. Cerca de 100 kJ por quilograma de peso corporal por dia são necessários para manter o corpo funcionando em nível mínimo. Uma pessoa de porte médio de 70 kg (154 lb) gasta cerca de 800 kJ/h ao executar trabalhos leves, como caminhar lentamente ou realizar tarefas simples de jardinagem. Atividade extenuante, como correr, normalmente requer 2.000 kJ/h ou mais. Quando o conteúdo de energia da alimentação excede a energia que gastamos, o corpo armazena o excedente na forma de gordura.

TABELA 5.4 Composições e valores de combustível de alguns alimentos comuns

	Composição aproximada (% em massa)			Calor específico de combustão	
	Carboidrato	Gordura	Proteína	kJ/g	kcal/g (cal/g)
Carboidrato	100	–	–	17	4
Gordura	–	100	–	38	9
Proteína	–	–	100	17	4
Maçãs	13	0,5	0,4	2,5	0,59
Cerveja[a]	1,2	–	0,3	1,8	0,42
Pão	52	3	9	12	2,8
Queijo	4	37	28	20	4,7
Ovos	0,7	10	13	6,0	1,4
Doce de leite	81	11	2	18	4,4
Ervilha	7,0	–	1,9	1,5	0,38
Hambúrguer	–	30	22	15	3,6
Leite (integral)	5,0	4,0	3,3	3,0	0,74
Amendoim	22	39	26	23	5,5

[a] As cervejas normalmente contêm 3,5% de etanol, que tem valor combustível.

COMO FAZER 5.14

Uma planta como o aipo contém carboidratos na forma de amido e celulose. Esses dois tipos de carboidratos têm essencialmente os mesmos calores específicos de combustão ao sofrer combustão em uma bomba calorimétrica. Quando consumimos aipo, entretanto, nosso corpo recebe o calor específico de combustão apenas do amido. O que podemos concluir sobre a diferença entre o amido e a celulose como alimentos?

Solução Se a celulose não fornece calor específico de combustão, devemos concluir que ela não é convertida em CO_2 e H_2O no corpo, como o amido. Uma diferença pequena, mas crucial, nas estruturas do amido e da celulose explica a razão pela qual apenas o amido é decomposto em glicose no organismo. A celulose não sofre mudança química significativa no processo. Ela serve como alimento rico em substâncias indigeríveis na dieta, mas não proporciona nenhum valor calórico.

PRATIQUE

O rótulo nutricional em uma garrafa de óleo de canola indica que 10 g do óleo têm calor específico de combustão de 86 kcal. Um rótulo similar em um frasco de molho para panqueca indica que 60 mL (aproximadamente 60 g) têm calor específico de combustão de 200 kcal. Explique a diferença.

Resposta: o óleo tem calor específico de combustão de 8,6 kcal/g, enquanto o molho tem calor específico de combustão de aproximadamente 3,3 kcal/g. O calor específico de combustão mais alto do óleo de canola deve-se ao fato de o óleo ser essencialmente gordura pura, ao passo que a calda é uma solução de açúcares (carboidratos) em água. O óleo tem calor específico de combustão mais alto por grama; além disso, o molho é diluído em água.

COMO FAZER 5.15

(a) Uma porção de 28 g (1 oz.) de um cereal popular servido com 120 mL de leite desnatado fornece 8 g de proteína, 26 g de carboidratos e 2 g de gordura. Utilizando os calores específicos de combustão médios desses tipos de substâncias, calcule a quantidade de energia alimentar nesta porção. **(b)** Uma pessoa de peso médio utiliza cerca de 100 Cal/mi ao correr ou andar. Quantas porções desse cereal fornecem o calor específico de combustão necessário para correr 3 mi?

Solução **(a)** **Análise:** o valor alimentar total da porção será a soma dos valores alimentares da proteína, dos carboidratos e da gordura.

Planejamento: as massas da proteína, dos carboidratos e da gordura na porção de cereal são fornecidas. Podemos utilizar os dados da Tabela 5.4 para converter essas massas em seus calores específicos de combustão, os quais podemos somar para obtermos a energia alimentar total.

Resolução:

$$(8\text{ g de proteínas})\left(\frac{17\text{ kJ}}{1\text{ g de proteína}}\right) + (26\text{ g de carboidrato})\left(\frac{17\text{ kJ}}{1\text{ g de carboidrato}}\right) +$$

$$(2\text{ g de gordura})\left(\frac{38\text{ kJ}}{1\text{ g de gordura}}\right) = 650\text{ kJ (para dois algarismos significativos)}$$

Isso corresponde a 160 kcal:

$$(650\text{ kJ})\left(\frac{1\text{ kcal}}{4{,}18\text{ kJ}}\right) = 160\text{ kcal}$$

Lembre-se de que a caloria de nutrição é equivalente a 1 kcal. Assim, uma porção fornece 160 kcal.

(b) **Análise:** aqui nos defrontamos com o problema oposto, ao calcularmos a quantidade de alimento que fornece quantidade específica de valor calórico alimentar.

Planejamento: o enunciado do problema fornece um fator de conversão entre calorias e milhas. A resposta do item (a) nos fornece um fator de conversão entre porções e calorias.

Resolução: podemos utilizar esses fatores em uma análise dimensional direta para determinar o número de porções necessárias, arredondado para o número inteiro mais próximo:

$$\text{Porções} = (3\text{ mi})\left(\frac{100\text{ Cal}}{1\text{ mi}}\right)\left(\frac{1\text{ porção}}{160\text{ Cal}}\right) = 2\text{ porções}$$

PRATIQUE

(a) O feijão carioca contém 62% de carboidratos, 22% de proteína e 1,5% de gordura. Calcule o calor específico de combustão desse feijão. **(b)** Atividades bem leves como ler ou assistir à televisão utilizam cerca de 7 kJ/min. Quantos minutos de tais atividades podem ser sustentados pela energia fornecida por uma porção de sopa de macarrão de galinha contendo 13 g de proteína, 15 g de carboidratos e 5 g de gordura?

Respostas: **(a)** 15 kJ/g; **(b)** 95 min.

Combustíveis

As composições elementares e os calores específicos de combustão de vários combustíveis comuns são comparados na Tabela 5.5. Durante a combustão completa de um combustível, o carbono é convertido em CO_2 e o hidrogênio, em H_2O, tendo ambos grandes entalpias de formação negativas. Conseqüentemente, quanto maior a porcentagem de carbono e hidrogênio em um combustível, mais alto é seu calor específico de combustão. Compare, por exemplo, as composições e valores específicos de combustão de carvão betuminoso e madeira. O carvão tem maior calor específico de combustão por causa de seu maior conteúdo de carbono.

TABELA 5.5 Calores específicos de combustão e composições de alguns combustíveis comuns

	Composição elementar aproximada (massa %)			
	C	H	O	Calor específico de combustão (kJ/g)
Madeira (pinheiro)	50	6	44	18
Carvão antracito (Pensilvânia)	82	1	2	31
Carvão betuminoso (Pensilvânia)	77	5	7	32
Carvão vegetal	100	0	0	34
Petróleo não-refinado (Texas)	85	12	0	45
Gasolina	85	15	0	48
Gás natural	70	23	0	49
Hidrogênio	0	100	0	142

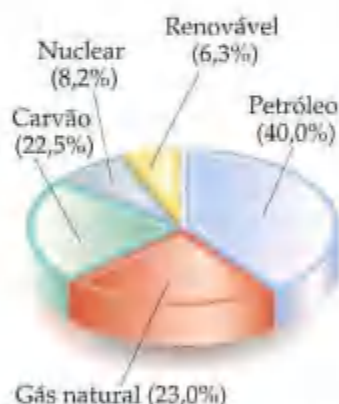



Figura 5.24 Fontes de energias consumidas nos Estados Unidos. Em 2000 os Estados Unidos consumiram um total de $1{,}0 \times 10^{17}$ kJ de energia.

No ano 2000 os Estados Unidos consumiram $1{,}03 \times 10^{17}$ kJ de energia. Esse valor corresponde a um consumo diário médio por pessoa de $1{,}0 \times 10^{6}$ kJ, aproximadamente cem vezes maior do que a necessidade *per capita* de energia alimentar. (Os Estados Unidos são uma sociedade altamente energética!) Apesar de a população norte-americana ser apenas cerca de 4,5% da população mundial, os Estados Unidos respondem por quase um quarto do consumo de energia total mundial. A Figura 5.24 ilustra as fontes dessa energia.

O carvão, o petróleo e o gás natural, principais fontes de energia, são conhecidos como **combustíveis fósseis**. Todos se formaram durante milhões de anos a partir da decomposição de plantas e animais e são exauridos muito mais rapidamente do que são formados. O **gás natural** consiste de hidrocarbonetos gasosos, compostos de hidrogênio e carbono. Ele contém principalmente metano (CH_4), com pequenas quantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Determinamos o calor específico de combustão do propano em "Como fazer 5.12". O **petróleo** é um líquido composto de milhares de compostos. A maior parte deles são hidrocarbonetos, e o restante são principalmente compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio ou oxigênio. O **carvão**, que é sólido, contém hidrocarbonetos de alto peso molecular, bem como compostos contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio. O carvão é o combustível fóssil mais abundante; ele compreende 80% das reservas de combustíveis fósseis dos Estados Unidos e 90% das reservas mundiais. Entretanto, o uso de carvão apresenta alguns problemas. O carvão é uma mistura complexa de substâncias e contém componentes que causam poluição. Quando o carvão sofre combustão, o enxofre nele contido é convertido principalmente em dióxido de enxofre, SO_2, um poluente muito problemático. Como o carvão é um sólido, a extração de seus depósitos no subsolo é cara e normalmente perigosa. Além disso, os depósitos de carvão nem sempre são próximos das áreas de grande demanda energética, por isso, geralmente, os custos com transporte são substanciais.

Uma maneira promissora de se utilizar reservas de carvão é usá-las para produzir uma mistura de hidrocarbonetos gasosos chamados *syngas* (do inglês, '*gás de síntese*'). Nesse processo, chamado *gaseificação do carvão*, o carvão normalmente é pulverizado e tratado com vapor superaquecido. Compostos contendo enxofre, água e dióxido de carbono podem ser removidos dos produtos, produzindo uma mistura gasosa de CH_4, H_2 e CO, todos com altos calores específicos de combustão:

$$\text{Carvão} + \text{vapor} \xrightarrow{\text{conversão}} \text{mistura complexa} \xrightarrow{\text{purificação}} \text{mistura de } CH_4, H_2 \text{ e CO (syngas)}$$

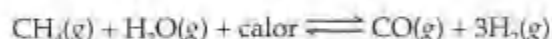
Por ser gasoso, o syngas pode ser facilmente transportado em oleodutos. Além disso, uma vez que grande parte do enxofre no carvão é removida durante o processo de gaseificação, a combustão do syngas causa menos poluição atmosférica do que a queima do carvão. Por essas razões, a conversão econômica de carvão e petróleo em combustíveis 'mais limpos' como o syngas e o hidrogênio é uma área muito produtiva de pesquisa em voga na química e na engenharia.

Outras fontes de energia

Energia nuclear é a liberada na divisão ou fissão do núcleo de átomos. A energia nuclear é atualmente utilizada para produzir cerca de 22% da energia elétrica dos Estados Unidos e compreende aproximadamente 8% da produção de energia total desse país (Figura 5.24). A energia nuclear é, em princípio, isenta das emissões poluentes, que são o principal problema na geração de energia a partir de combustíveis fósseis. No entanto, usinas nucleares produzem resíduos radioativos, tendo sua utilização causado, por essa razão, muitas polêmicas. Abordaremos assuntos relacionados à produção de energia nuclear no Capítulo 21.

O combustível fóssil e a energia nuclear são fontes de energia *não-renováveis*; os combustíveis usados são recursos limitados que temos consumido em proporção muito maior que a de sua regeneração. Mais cedo ou mais tarde esses combustíveis serão gastos, apesar de estimativas variarem muito sobre quando isso ocorrerá. Como as fontes de energia não-renováveis serão um dia exauridas, há um grande número de pesquisas sobre fontes de **energia renovável**, fontes de energia essencialmente inexauríveis. Fontes de energia renovável incluem *energia solar*; *energia eólica*, aproveitada por meio de moinhos de vento; *energia geotérmica*, a partir do calor armazenado na massa da Terra; *energia hidroelétrica*, das correntes dos rios; e *energia de biomassa*, de colheitas, como árvores e milho, e de matéria biológica residual. Atualmente, fontes renováveis fornecem cerca de 6,3% do consumo anual de energia nos Estados Unidos, cujas maiores contribuições são as fontes hidroelétricas (3,7%) e biomassa (2,9%).

O abastecimento de nossas necessidades energéticas futuras dependerá certamente do desenvolvimento da tecnologia para aproveitar a energia solar com maior eficiência. A energia solar é a maior fonte de energia mundial. Em um dia limpo aproximadamente 1 kJ de energia solar atinge cada metro quadrado da superfície terrestre a cada segundo. A energia solar que recai sobre 0,1% da área superficial dos Estados Unidos é equivalente a toda energia que esse país usa atualmente. O aproveitamento dessa energia é difícil porque ela é diluída (distribuída por uma área muito extensa) e oscila com o horário e as condições climáticas. O uso efetivo da energia solar dependerá do desenvolvimento de algumas maneiras de estocar a energia coletada para uso posterior. Qualquer meio prático de fazer isso certamente envolverá a utilização de processos químicos endotérmicos que podem ser mais tarde revertidos para liberar calor. Uma reação desse tipo é a seguinte:

$$CH_4(g) + H_2O(g) + \text{calor} \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$

Essa reação prossegue no sentido direto a altas temperaturas, que podem ser obtidas em um forno solar. CO e H_2 formados na reação poderiam ser estocados e deixados reagir posteriormente, com o calor liberado sendo atrelado a trabalho útil.

Uma pesquisa feita há aproximadamente vinte anos no Epcot Center da Walt Disney revelou que aproximadamente 30% dos visitantes esperavam que a energia solar fosse a principal fonte de energia nos Estados Unidos no ano 2000. O futuro da energia solar tem provado ser muito parecido com o próprio Sol: grande e brilhante, mas mais distante do que parece. Todavia, progressos importantes têm sido feitos nos últimos anos. Talvez a maneira mais direta de fazer uso da energia do Sol seja convertê-la diretamente em eletricidade pelo uso de dispositivos fotovoltaicos, algumas vezes chamados de *células solares*. A eficiência da conversão da energia solar por tais dispositivos tem aumentado dramaticamente durante os últimos anos como resultado de esforços de pesquisa intensos. As células fotovoltaicas são vitais para a geração de energia para a estação espacial. Mais importante para nossas preocupações terrestres, o custo unitário dos painéis solares tem diminuído constantemente, mesmo com a melhora dramática de suas eficiências. Como um resultado, as células fotovoltaicas tornaram-se praticáveis para a geração em larga escala de energia útil na superfície da Terra. Na Califórnia, casas e empresas que adicionam painéis solares em seus telhados podem receber créditos para eletricidade adicionados diretamente em suas placas acumuladoras de energia. Agora que o ano 2000 chegou e se foi, quando você acha que a energia solar se tornará a fonte principal de energia no mundo?

A química no trabalho O carro híbrido

Os carros híbridos que atualmente entram no mercado automobilístico ilustram bem a convertibilidade da energia de uma forma para outra. Esses carros são carros capazes de rodar com gasolina ou eletricidade. Os então chamados 'completamente híbridos' são carros capazes de rodar apenas com energia de bateria a velocidades mais baixas. O Honda Insight (Figura 5.25) é um carro completamente híbrido que atinge 61 milhas por galão na cidade. Em carros completamente híbridos, um motor elétrico é capaz de impelir o carro a velocidades mais baixas. Os carros 'moderadamente híbridos' são mais bem definidos como motores a gasolina eletricamente auxiliados. Tanto a General Motors como a Ford têm anunciado planos de oferecer motores eletricamente auxiliados para a maioria dos modelos.

Os carros totalmente híbridos são mais eficientes do que os projetos dos moderadamente híbridos, mas seu custo de produção é mais elevado e necessitam de mais avanços tecnológicos do que as versões moderadamente híbridas. Os moderadamente híbridos são mais prováveis de ser produzidos em larga escala e vendidos nos próximos sete anos. Vamos refletir sobre como eles operam e sobre algumas considerações termodinâmicas interessantes que eles incorporam.

A Figura 5.26 mostra um diagrama esquemático do sistema de força para um carro moderadamente híbrido. Além da bateria de 12 volts que é padrão para automóveis convencionais, o carro moderadamente híbrido carrega um pacote de baterias de 42 volts. A energia elétrica desse pacote de baterias não é empregada diretamente para mover o carro; um motor elétrico capaz de movê-lo diretamente, como em um carro totalmente híbrido, requer de 150 a 300 volts. Nos carros moderadamente híbridos a fonte elétrica adicional é empregada para fazer funcionar vários outros dispositivos auxiliares que, caso contrário, funcionariam no motor a gasolina, como bomba de água, direção hidráulica e sistemas de ar. Para economizar energia, quando o carro híbrido pára, o motor é desligado. Ele é religado automaticamente quando o motorista aperta o acelerador. Essa característica economiza combustível que de outra forma seria usado para manter o motor funcionando sem necessidade em semáforos e outras situações de inércia.

A idéia é que o sistema elétrico adicional melhorará a eficiência no consumo total de combustível do carro. Além disso, não se espera que as baterias adicionais necessitem de recargas a partir de uma fonte de energia externa. Você perguntará, de onde vem a eficiência no consumo de combustível? Obviamente, se o pacote de baterias serve para operar continuamente dispositivos auxiliares, como a bomba de água, ele deve ser recarregado. Podemos pensar da seguinte forma: a fonte de voltagem que a bateria desenvolve é uma reação química. Recarregar a bateria, conseqüentemente, representa a conversão de energia mecânica em energia química potencial. A recarga ocorre em parte pela ação do alternador, o qual move o motor e fornece voltagem de recarga. Em carros moderadamente híbridos, o sistema de freios serve como fonte adicional de energia mecânica para a recarga. Quando usamos os freios de um carro convencional, a energia cinética é convertida pelas pastilhas de freio nas rodas em calor, de forma que nenhum trabalho útil é realizado. No carro híbrido, parte da energia cinética é usada para recarregar a bateria quando os freios são acionados. Portanto, a energia cinética, que de outra feita seria dissipada como calor, é parcialmente convertida em trabalho útil. No total, espera-se que os carros moderadamente híbridos produzam 10 a 20% de melhoria na economia de combustível comparados com os carros convencionais similares.

Figura 5.25 O Honda Insight, carro híbrido no qual tanto os motores a baterias quanto a gasolina provêem energia para movê-lo, bem como para impelir dispositivos auxiliares.

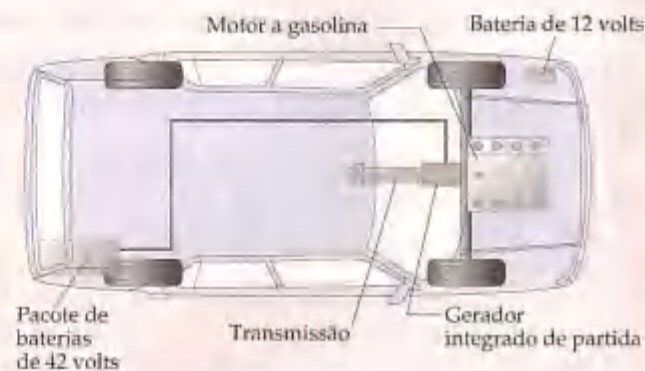



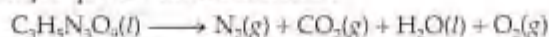
Figura 5.26 Diagrama esquemático de um carro moderadamente híbrido. O pacote de baterias de 42 volts fornece energia para operar várias funções auxiliares. Ele é recarregado a partir do motor e pelo sistema de freios.

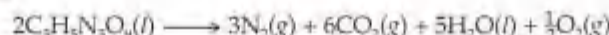
COMO FAZER ESPECIAL

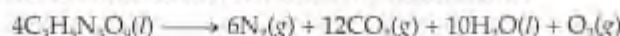
A trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (em geral chamada simplesmente de nitroglicerina), tem sido largamente usada como explosivo. Alfred Nobel usou-a para fazer a dinamite em 1866. Mais surpreendente ainda é seu uso como medicamento para aliviar a angina (dores no peito resultantes do entupimento parcial das artérias do coração), dilatando

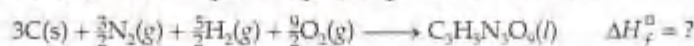
os vasos sangüíneos. A entalpia de decomposição a 1 atmosfera de pressão da trinitroglicerina para formar gás nitrogênio, gás dióxido de carbono, água líquida e gás oxigênio a 25 °C é –1.541,4 kJ/mol. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a decomposição da trinitroglicerina. **(b)** Calcule o calor padrão de formação da trinitroglicerina. **(c)** Uma dose padrão de trinitroglicerina para aliviar a angina é 0,60 mg. Supondo que a amostra eventualmente sofra combustão completa no organismo (embora não explosivamente!) em gás nitrogênio, gás dióxido de carbono e água líquida, qual a quantidade de calorias liberada? **(d)** Uma forma comum da trinitroglicerina funde-se a 3 °C. A partir dessa informação e da fórmula para a substância, você espera que ela seja um composto molecular ou iônico? Justifique sua resposta. **(e)** Descreva as várias formas de conversão de energia quando a trinitroglicerina for usada como explosivo para quebrar rochedos em construções de rodovias.

Solução **(a)** A forma geral da reação que devemos balancear é

$$C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l) + O_2(g)$$

Faremos o balanceamento da maneira normal. Para obter um número par de átomos de nitrogênio à esquerda, multiplicamos a fórmula $C_3H_5N_3O_9(s)$ por dois. Isso nos fornece 6 mols de $CO_2(g)$ e 5 mols de $H_2O(l)$. Tudo está balanceado, exceto o oxigênio. Temos um número ímpar de átomos de oxigênio à direita. Podemos balancear o oxigênio adicionando $\frac{1}{2}$ mol de $O_2(g)$ à direita:

$$2C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 3N_2(g) + 6CO_2(g) + 5H_2O(l) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

Multiplicamos por 2 para converter todos os coeficientes em números inteiros:

$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6N_2(g) + 12CO_2(g) + 10H_2O(l) + O_2(g)$$

(b) O calor de formação é a variação de entalpia na equação química balanceada:

$$3C(s) + \tfrac{3}{2}N_2(g) + \tfrac{5}{2}H_2(g) + \tfrac{9}{2}O_2(g) \longrightarrow C_3H_5N_3O_9(l) \qquad \Delta H_f^\circ = ?$$

Podemos obter o valor de ΔH_f° usando a equação para o calor de decomposição da trinitroglicerina:

$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6N_2(g) + 12CO_2(g) + 10H_2O(l) + O_2(g)$$

A variação de entalpia nessa reação é 4(–1.541,4 kJ) = –6.155,6 kJ. (Precisamos multiplicar por quatro porque existem 4 mols de $C_3H_5N_3O_9(l)$ na equação balanceada.) Essa variação de entalpia é dada pela soma dos calores de formação dos produtos menos os calores de formação dos reagentes, cada um multiplicado pelo seu coeficiente na equação balanceada:

$$-6.155{,}6\ kJ = \{6\Delta H_f^\circ(N_2(g)) + 12\Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + 10\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) + \Delta H_f^\circ(O_2(g))\} - 4\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l))$$

Os valores do ΔH_f° para o $N_2(g)$ e para o $O_2(g)$ são zero, por definição. Procuramos os valores para $H_2O(l)$ e $CO_2(g)$ na Tabela 5.3 e encontramos que

$$-6.155{,}6\ kJ = 12(-393{,}5\ kJ) + 10(-285{,}8) - 4\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l))$$

$$\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l)) = -353{,}6\ kJ/mol$$

(c) Sabemos que a combustão de um mol de $C_3H_5N_3O_9(l)$ produz 1.541,4 kJ. Precisamos calcular a quantidade de matéria de $C_3H_5N_3O_9(l)$ em 0,60 mg:

$$0{,}60 \times 10^{-3}\ g\ de\ C_3H_5N_3O_9 \left(\frac{1\ mol\ de\ C_3H_5N_3O_9}{227\ g\ de\ C_3H_5N_3O_9}\right)\left(\frac{154{,}4\ kJ}{1\ mol\ de\ C_3H_5N_3O_9}\right) = 4{,}1 \times 10^{-3}\ kJ$$

$$= 4{,}1\ J$$

(d) Como a trinitroglicerina funde-se abaixo da temperatura ambiente, esperamos que ela seja um composto molecular. Com algumas exceções, substâncias iônicas são geralmente duras, materiais cristalinos que se fundem a altas temperaturas. (∞ Seções 2.5 e 2.6) Além disso, a fórmula molecular sugere que é mais provável ser uma substância molecular. Todos os elementos que compõem a fórmula são não-metais.

(e) A energia estocada na trinitroglicerina é energia química potencial. Quando a substância reage explosivamente no ar, forma substâncias como dióxido de carbono, água e gás nitrogênio, que são de baixa energia potencial. No curso da transformação química, a energia é liberada na forma de calor; os produtos gasosos da reação estão muito quentes. Essa energia de calor muito alta é transferida para a vizinhança; os gases expandem-se contra a vizinhança, que pode ser de materiais sólidos. Realiza-se trabalho para mover os materiais sólidos e lhes conceder energia cinética. Por exemplo, um pedaço grosso de pedra pode ser empurrado para cima. Ele ganhou energia cinética pela transferência de energia de gases quentes em expansão. À medida que a pedra sobe, sua energia cinética é transformada em energia potencial. Eventualmente, ela adquire energia cinética outra vez à medida que cai para o solo. Quando ela bate no solo, grande parte sua energia cinética é convertida em energia térmica, posto que algum trabalho pode ser realizado nas vizinhanças também.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 5.1 Termodinâmica é o estudo da energia e suas transformações. Neste capítulo nos detivemos na **termoquímica**, as transformações de energia – especialmente calor – durante as reações químicas.

Um objeto pode possuir energia em duas formas: **energia cinética** é energia relativa ao movimento dos objetos, e **energia potencial** é a que os objetos possuem em virtude de sua posição em relação a outros objetos. Um elétron movendo-se próximo a um próton, por exemplo, tem energia cinética por causa do seu movimento e energia potencial por causa da atração eletrostática pelo próton. A unidade SI de energia é o joule (J): $1\ J = 1\ kgm^2/s^2$. Outra unidade comum de energia é a **caloria** (cal), a qual foi definida originalmente como a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1 g de água para 1 °C: 1 cal = 4,184 J.

Quando estudamos as propriedades termodinâmicas, definimos uma quantidade específica de matéria como **sistema**. Certa fora do sistema é a **vizinhança**. Um sistema fechado pode trocar energia, mas não matéria, com a vizinhança. A energia pode ser transferida entre o sistema e a vizinhança na forma de trabalho ou calor. O **trabalho** é a energia gasta para mover um objeto contra uma **força**. O **calor** é a energia transferida de um objeto mais quente para um mais frio. Na termodinâmica definimos **energia** como a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor.

Seção 5.2 A **energia interna** de um sistema é a soma de todas as energias cinéticas e potenciais de seus componentes. A energia interna de um sistema pode mudar por causa da energia transferida entre o sistema e a vizinhança. A **primeira lei da termodinâmica**, também chamada lei da conservação da energia, menciona que a variação na energia interna de um sistema, ΔE, é a soma do calor, q, transferido para dentro ou para fora do sistema, e o trabalho, w, realizado no ou pelo sistema: $\Delta E = q + w$. Tanto q como w têm um sinal que indica o sentido da energia transferida. Quando o calor é transferido da vizinhança para o sistema, $q > 0$. Analogamente, quando a vizinhança realiza trabalho no sistema, $w > 0$. Em um processo **endotérmico**, o sistema libera calor para a vizinhança.

A energia interna, E, é uma **função de estado**. O valor de qualquer função de estado depende apenas do estado ou condição do sistema, e não de detalhes de como ele chegou a tal estado. A temperatura de uma substância também é uma função de estado. O calor, q, e o trabalho, w, não são funções de estado; seus valores dependem do modo particular pelo qual o sistema mudou seu estado.

Seções 5.3 e 5.4 Quando um gás é produzido ou consumido em uma reação química que ocorre a pressão constante, o sistema pode realizar um **trabalho pressão × volume** contra a pressão predominante. Por essa razão, definimos uma nova função de estado chamada **entalpia**, H, que é importante em termoquímica. Em sistemas que envolvem apenas trabalho pressão × volume devido aos gases, a variação na entalpia de um sistema, ΔH, é igual ao calor obtido ou dispendido pelo sistema a pressão constante. Para um processo endotérmico, $\Delta H > 0$; para um processo exotérmico, $\Delta H < 0$.

Toda substância tem uma entalpia característica. Em um processo químico, a **entalpia da reação** é a entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes: $\Delta H_r = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$. As entalpias de reação seguem algumas regras simples: (1) a entalpia é uma propriedade extensiva, logo a entalpia de reação é proporcional à quantidade de reagentes envolvidos. (2) A reversão de uma reação muda o sinal do ΔH. (3) A entalpia de reação depende dos estados físicos dos reagentes e produtos.

Seção 5.5 A quantidade de calor transferido entre o sistema e a vizinhança é medida experimentalmente por **calorimetria**. Um **calorímetro** mede a troca de temperatura que acompanha o processo. A variação de temperatura de um calorímetro depende de sua **capacidade calorífica**, a quantidade de calor requerida para aumentar sua temperatura em 1 K. A capacidade calorífica para 1 mol de substância pura é chamada **capacidade calorífica molar**; para 1 g de substância, usamos o termo **calor específico**. A água tem calor específico muito alto, 4,18 J/g K. A quantidade de calor, q, absorvido por uma substância é o produto de seu calor específico, sua massa e sua variação de temperatura: $q = (\text{calor específico}) \times (\text{gramas de substância}) \times \Delta T$.

Se um experimento calorimétrico é realizado sob pressão constante, o calor transferido fornece uma medida direta da variação de entalpia na reação. A calorimetria de volume constante é realizada em um recipiente de volume fixo chamado **bomba calorimétrica**. As bombas calorimétricas são usadas para medir o calor envolvido em reações de combustão. O calor transferido sob as condições de volume constante é igual a ΔE. Entretanto, podem ser aplicadas correções aos valores de ΔE para fornecer as entalpias de combustão.

Seção 5.6 Uma vez que entalpia é função de estado, ΔH depende apenas dos estados inicial e final do sistema. A variação de entalpia de um processo é a mesma se o processo for realizado em uma etapa ou em uma série de etapas. A **lei de Hess** afirma que se uma reação é realizada em uma série de etapas, o ΔH para a reação será igual à soma da variação de entalpia em cada etapa. Podemos, dessa forma, calcular o

ΔH para qualquer processo, contanto que possamos escrever o processo como uma série de etapas para as quais o ΔH é conhecido.

Seção 5.7 A **entalpia de formação**, ΔH_f, de uma substância é a variação de entalpia para a reação na qual a substância é formada, a partir de seus elementos constituintes. A **entalpia padrão** de uma reação, ΔH°, é a variação de entalpia quando todos os reagentes e produtos estão à pressão de 1 atm e a uma temperatura específica, geralmente 298 K (25 °C). Combinando essas noções, a **entalpia padrão de formação**, ΔH_f°, de uma substância é a variação de entalpia para a reação que forma 1 mol da substância, a partir de seus elementos, com todos os seus reagentes e produtos a 1 atm de pressão e normalmente a 298 K. Para qualquer elemento na sua forma mais estável a 298 K e 1 atm de pressão, $\Delta H_f^\circ = 0$. A variação de entalpias padrão de formação podem ser calculadas a partir das entalpias padrão de formação dos reagentes e produtos na reação:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ(produtos) - \sum m\,\Delta H_f^\circ(reagentes)$$

Seção 5.8 O **calor específico de combustão** de uma substância é o calor liberado quando 1 g de substância sofre combustão. Os diferentes tipos de alimentos têm diferentes calores específicos de combustão e diferentes habilidades de ser estocados no organismo. A maioria dos combustíveis comuns são hidrocarbonetos encontrados como **combustíveis fósseis**, como **gás natural**, **petróleo** e **carvão**. O carvão é o combustível fóssil mais abundante, mas o enxofre presente na maioria dos carvões causa poluição ambiental. A gaseificação do carvão é uma possível saída para o uso dos recursos existentes como fonte de energia mais limpa. As fontes de **energia renovável** incluem a energia solar, a energia eólica, a biomassa e a energia hidroelétrica. Essas fontes de energia são essencialmente inesgotáveis e se tornarão mais importantes à medida que os combustíveis fósseis forem exauridos.

Exercícios

A natureza da energia

5.1 Quais as duas formas nas quais um objeto pode possuir energia? Em que essas duas formas diferem?

5.2 Suponha que você jogue uma bola de tênis para o alto. **(a)** A energia cinética da bola aumenta ou diminui à medida que ela ganha altitude? **(b)** O que acontece com a energia potencial da bola à medida que ela ganha altitude? **(c)** Se a mesma quantidade de energia fosse fornecida para uma bola do mesmo tamanho da bola de tênis, mas com uma massa duas vezes maior, quão alto ela iria, comparada à bola de tênis? Justifique suas respostas.

5.3 **(a)** Calcule a energia cinética em joules de uma bola de golfe de 45 g movendo-se a 61 m/s. **(b)** Converta essa energia em calorias. **(c)** O que acontece com a energia quando a bola cai num banco de areia?

5.4 **(a)** Qual é a energia cinética em joules de uma motocicleta de massa igual a 950 lb movendo-se a 68 mph? **(b)** Qual será o fator de variação na energia cinética se a velocidade da motocicleta diminuir para 34 mph? **(c)** Para onde vai a energia cinética da motocicleta quando o motociclista freia para parar?

5.5 Em muitos trabalhos de engenharia é comum usar a unidade térmica britânica (Btu). Um Btu é a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 1 lb de água em 1 °F. Calcule o número de joules em 1 Btu.

5.6 Um watt é uma medida de potência (a taxa de variação de energia) igual a 1 J/s. Calcule o número de joules em um quilowatt-hora.

5.7 Uma pessoa adulta irradia calor para a vizinhança aproximadamente à mesma razão de uma lâmpada elétrica incandescente de 100 watts. Qual é a quantidade total de energia em kcal irradiada para a vizinhança por um adulto em 24 horas?

5.8 Descreva a fonte de energia e a natureza das conversões energéticas envolvidas quando uma lâmpada elétrica de 100 watts irradia energia para a vizinhança. Compare essa energia com a fonte de energia e conversões energéticas envolvidas quando uma pessoa adulta irradia energia para a vizinhança.

5.9 Suponha que uma bala de revólver seja atirada para o céu. Por que ela pára de subir em vez de avançar indefinidamente para o espaço? Em princípio, a bala poderia escapar para o espaço?

5.10 Uma bola de boliche cai de uma torre de cem pés de altura na Terra. Compare a variação na energia potencial que ocorre com a queda da mesma bola de uma torre de cem pés na Lua.

5.11 **(a)** Qual é o significado, em termodinâmica, do termo *sistema*?
(b) O que um sistema fechado tem de especial?

5.12 Em um estudo termodinâmico um cientista se concentrou nas propriedades de uma solução em um recipiente montado como na ilustração. Uma solução está fluindo constantemente para dentro do recipiente no topo e para fora da base, de tal forma que a quantidade de solução no recipiente é constante com o tempo.

(a) A solução no recipiente é um sistema fechado? Justifique sua resposta. (b) Se não é um sistema fechado,

o que poderia ser feito com a montagem mostrada na figura para torná-la um sistema fechado?

5.13 (a) O que é trabalho? (b) Como você determina a quantidade de trabalho realizada, dada a força associada com o trabalho?

5.14 (a) Até pouco tempo atrás se acreditava que calor não era uma forma de energia. Quais argumentos você pode dar para convencer alguém de que calor é uma forma de energia? (b) Sob quais condições o calor é transferido de um objeto para outro?

5.15 Identifique a força presente e explique se é realizado trabalho nos seguintes casos: (a) você suspende um lápis de sua carteira, (b) uma mola é comprimida até a metade de seu comprimento normal.

5.16 Identifique a força presente e explique se é realizado trabalho quando: (a) uma partícula carregada positivamente move-se em um círculo a uma distância fixa de uma partícula carregada negativamente; (b) um prego de ferro é puxado de um ímã.

A primeira lei da termodinâmica

5.17 (a) Exponha a primeira lei da termodinâmica. (b) Qual é o significado de *energia interna* de um sistema? (c) Quais os meios pelos quais a energia interna de um sistema pode aumentar?

5.18 (a) Escreva a equação que expressa a primeira lei da termodinâmica. (b) Ao aplicar a primeira lei da termodinâmica, precisamos medir a energia interna de um sistema? Explique. (c) Sob quais condições as grandezas q e w serão números negativos?

5.19 Calcule ΔE e determine se o processo é endotérmico ou exotérmico para os seguintes casos: (a) um sistema libera 113 kJ de calor para a vizinhança e realiza 39 kJ de trabalho na vizinhança; (b) $q = 1{,}62$ kJ e $w = -874$ kJ; (c) o sistema absorve 63,5 kJ de trabalho da vizinhança.

5.20 Para os seguintes processos, calcule a variação na energia interna do sistema e determine se o processo é endotérmico ou exotérmico: (a) um balão é aquecido pela adição de 900 J de calor. Ele expande-se, realizando 422 J de trabalho na atmosfera, (b) uma amostra de 50 g é resfriada de 30 °C para 15 °C, nisso perdendo aproximadamente 3.140 J de calor; (c) uma reação química libera 8,65 kJ de calor e não realiza trabalho na vizinhança.

5.21 A caixa fechada em cada uma das seguintes ilustrações representa um sistema e as setas mostram as variações para o sistema em um processo. Os comprimentos das setas representam os valores relativos de q e w. (a) Qual desses processos é endotérmico? (b) Para qual desses processos, se houver algum, $\Delta E < 0$? (c) Para qual desses processos, se houver algum, existe um ganho líquido de energia interna?

5.22 Um sistema libera calor para sua vizinhança e realiza trabalho nela. (a) Desenhe uma caixa para representar o sistema e use setas para representar o calor e o trabalho transferidos. (b) É possível que esse processo tenha um ΔE positivo? Explique. (c) É possível que esse processo tenha um ΔE negativo? Explique.

5.23 Um gás é confinado em um cilindro equipado com um pistão e um aquecedor elétrico, como mostrado na ilustração deste exercício. Suponha que se forneça corrente para o aquecedor de tal forma que sejam adicionados 100 J de energia. Considere duas situações diferentes. No caso (1) é permitido que o pistão se mova à medida que a energia é adicionada. No caso (2) o pistão está fixo de tal forma que não se possa mover. (a) Em qual caso o gás tem a maior temperatura depois da adição da energia elétrica? Explique. (b) O que você pode dizer sobre os valores de q e w em cada um desses casos? (c) O que você pode dizer sobre os valores relativos de ΔE para o sistema (o gás no cilindro) nos dois casos?

5.24 Considere um sistema consistindo de duas esferas de cargas contrárias penduradas por fios e separadas por uma distância, r_1, como mostrado na ilustração deste exercício. Suponha que elas sejam separadas por uma distância maior, r_2, afastando-as ao longo do trilho. (a) Qual variação, se houver alguma, ocorreu na energia potencial do sistema? (b) Qual efeito, se houver algum, esse processo tem no valor de ΔE? (c) O que você pode dizer sobre q e w para esse processo?

5.25 **(a)** Qual o significado do termo *função de estado*? **(b)** Dê um exemplo de grandeza que é função de estado e uma que não é. **(c)** A temperatura é função de estado? Justifique sua resposta.

5.26 Indique qual das seguintes variações não depende do caminho em que ocorre: **(a)** a variação na energia potencial quando um livro é transferido da mesa para a prateleira; **(b)** o calor emitido quando um cubo de açúcar é oxidado a $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$; **(c)** o trabalho executado na queima de um galão de gasolina.

Entalpia

5.27 **(a)** Por que a variação de entalpia é uma grandeza sem significado em processos químicos? **(b)** H é uma função de estado, mas q não é. Explique. **(c)** Para certo processo a pressão constante, ΔH é negativo. O processo é endotérmico ou exotérmico?

5.28 **(a)** Sob quais condições a variação de entalpia de um processo será igual à quantidade de calor transferido para dentro ou para fora do sistema? **(b)** Entalpia é considerada uma função de estado. O que faz as funções de estado serem particularmente úteis? **(c)** Durante um processo à pressão constante o sistema absorve calor da vizinhança. A entalpia do processo aumenta ou diminui durante o processo?

5.29 A combustão completa do ácido acético, $HC_2H_3O_2(l)$, para formar $H_2O(l)$ e $CO_2(g)$ à pressão constante libera 871,1 kJ de calor por mol de $HC_2H_3O_2$. **(a)** Escreva uma equação termoquímica balanceada para essa reação. **(b)** Desenhe um diagrama de entalpia para a reação.

5.30 A decomposição do carbonato de zinco, $ZnCO_3(s)$, em óxido de zinco, $ZnO(s)$, e $CO_2(g)$ a pressão constante necessita da adição de 71,5 kJ de calor para cada mol de $ZnCO_3$. **(a)** Escreva uma reação termoquímica balanceada para a reação. **(b)** Desenhe um diagrama de entalpia para a reação.

5.31 Considere a seguinte reação que ocorre a temperatura e pressão ambientes:

$$2Cl(g) \longrightarrow Cl_2(g) \qquad \Delta H = -243,4 \text{ kJ}$$

Quem tem a maior entalpia sob essas condições, $2Cl(g)$ ou $Cl_2(g)$?

5.32 Sem consultar tabelas, indique qual dos seguintes tem a maior entalpia em cada caso: **(a)** 1 mol de $CO_2(s)$ ou 1 mol de $CO_2(g)$ à mesma temperatura; **(b)** 2 mols de átomos de hidrogênio ou 1 mol de H_2; **(c)** 1 mol de $H_2(g)$ e 0,5 mol de $O_2(g)$ a 25 °C ou 1 mol de H_2O a 25 °C; **(d)** 1 mol de $N_2(g)$ a 100 °C ou 1 mol de $N_2(g)$ a 300 °C.

5.33 Considere a seguinte reação:

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) \qquad \Delta H = -1.204 \text{ kJ}$$

(a) A reação é endotérmica ou exotérmica? **(b)** Calcule a quantidade de calor transferida quando 2,4 g de $Mg(s)$ reagem a pressão constante. **(c)** Quantos gramas de MgO são produzidos durante uma variação de entalpia de 96,0 kJ? **(d)** Quantos quilojoules de calor são absorvidos quando 7,50 g de $MgO(s)$ se decompõem em $Mg(s)$ e $O_2(g)$ a pressão constante?

5.34 Considere a seguinte reação:

$$CH_3OH(g) \longrightarrow CO(g) + 2H_2(g) \qquad \Delta H = +90,7 \text{ kJ}$$

(a) O calor é absorvido ou liberado durante a reação? **(b)** Calcule a quantidade de calor transferido quando 1,60 kg de $CH_3OH(g)$ se decompõe pela reação a pressão constante. **(c)** Para uma dada amostra de CH_3OH, a variação de entalpia na reação é 64,7 kJ. Quantos gramas de gás hidrogênio são produzidos? **(d)** Qual é o valor do ΔH para o sentido inverso da reação anterior? Quantos quilojoules de calor são liberados quando 32,0 g de $CO(g)$ reagem completamente com $H_2(g)$ para formar $CH_3OH(g)$ a pressão constante?

5.35 Quando as soluções contendo íons prata e íons cloreto são misturadas, precipita cloreto de prata:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s) \qquad \Delta H = -65,5 \text{ kJ}$$

(a) Calcule o ΔH para a formação de 0,540 mol de AgCl por essa reação. **(b)** Calcule o ΔH para a formação de 1,66 g de AgCl. **(c)** Calcule o ΔH quando 0,188 mmol de AgCl se dissolve em água.

5.36 Durante um certo período, uma maneira comum de formar pequenas quantidades de gás oxigênio no laboratório era aquecer $KClO_3$:

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g) \qquad \Delta H = -89,4 \text{ kJ}$$

Para essa reação, calcule o ΔH para a formação de **(a)** 4,34 mols de O_2 e **(b)** 200,8 g de KCl. **(c)** A decomposição de $KClO_3$ prossegue espontaneamente quando ele é aquecido. Você acha que a reação inversa, a formação de $KClO_3$ a partir de KCl e O_2, é possível ocorrer nas condições ordinárias? Explique sua resposta.

5.37 É dado a você o ΔH para um processo que ocorre a pressão constante. Qual é a informação adicional necessária para determinar o ΔE para o processo?

5.38 Suponha que a reação na fase gasosa, $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$, fosse realizada em recipiente de volume constante a temperatura constante. A medida de variação de calor seria representada por ΔH ou ΔE? Se existe uma diferença, qual quantidade é maior para essa reação? Explique.

5.39 Um gás é confinado em um cilindro sob pressão atmosférica constante, como ilustrado na Figura 5.3. Quando o gás sofre uma reação química em particular, ele libera 89 kJ de calor para sua vizinhança e realiza 36 kJ de trabalho PV na vizinhança. Quais os valores de ΔH e ΔE para esse processo?

5.40 Um gás é confinado em um cilindro sob pressão atmosférica constante, como ilustrado na Figura 5.3. Quando 518 J de calor é adicionado ao gás, ele expande e realiza

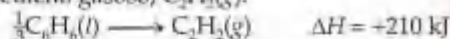
127 J de trabalho na vizinhança. Quais os valores de ΔH e ΔE para esse processo?

5.41 Considere a combustão de metanol líquido, $CH_3OH(l)$:

$$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -726{,}5 \text{ kJ}$$

(a) Qual é a variação de entalpia para a reação inversa? **(b)** Faça o balanceamento da reação direta com coeficientes inteiros. Qual é o ΔH para a reação representada por essa equação? **(c)** Qual é mais provável de ser termodinamicamente mais favorável, a reação direta ou a reação inversa? **(d)** Se a reação fosse escrita para produzir $H_2O(g)$ em vez de $H_2O(l)$, você esperaria o valor do ΔH aumentar, diminuir ou permanecer o mesmo? Explique.

5.42 Considere a decomposição do benzeno líquido, $C_6H_6(l)$, em acetileno gasoso, $C_2H_2(g)$:

$$\frac{1}{3}C_6H_6(l) \longrightarrow C_2H_2(g) \qquad \Delta H = +210 \text{ kJ}$$

(a) Qual é a variação de entalpia para a reação inversa? **(b)** Qual é o ΔH para a decomposição de 1 mol de benzeno em acetileno? **(c)** Qual é mais provável de ser termodinamicamente favorável, a reação direta ou a reação inversa? **(d)** Se $C_6H_6(g)$ fosse consumido em vez de $C_6H_6(l)$, você esperaria o valor do ΔH aumentar, diminuir ou permanecer o mesmo? Explique.

Calorimetria

5.43 **(a)** Quais são as unidades de capacidade calorífica? **(b)** Quais são as unidades de calor específico?

5.44 Dois objetos, A e B, são colocados em água fervente e deixados chegar à temperatura da água. Cada um é retirado e colocado em béqueres contendo 1.000 g de água a 10,0 °C. O objeto A aumenta a temperatura da água em 3,50 °C; o B aumenta a temperatura da água em 2,60 °C. **(a)** Qual objeto tem a maior capacidade calorífica? **(b)** O que você pode dizer sobre os calores específicos de A e B?

5.45 **(a)** Qual é o calor específico da água líquida? **(b)** Qual é a capacidade calorífica de 185 g de água líquida? **(c)** Quantos kJ de calor são necessários para aumentar a temperatura de 10,00 kg de água líquida de 24,6 para 46,2 °C?

5.46 **(a)** Qual é a capacidade calorífica molar da água líquida? **(b)** Qual é a capacidade calorífica de 8,42 mols de água líquida? **(c)** Quantos quilojaules de calor são necessários para aumentar a temperatura de 2,56 kg de água de 44,8 °C para 88,5 °C?

5.47 O calor específico do cobre metálico é 0,385 J/g K. Quantos J de calor são necessários para aumentar a temperatura de um bloco de 1,42 kg de cobre de 25,0 para 88,5 °C?

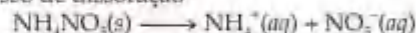
5.48 O calor específico do tolueno (C_7H_8) é 1,13 J/g K. Quantos joules de calor são necessários para aumentar a temperatura do tolueno de 16,3 para 38,8 °C?

5.49 Quando uma amostra de 9,55 g de hidróxido de sódio sólido se dissolve em 100,0 g de água em um calorímetro de copo de isopor (Figura 5.18), a temperatura aumenta de 23,6 para 47,4 °C. Calcule o ΔH (em kJ/mol de NaOH) para o processo de dissolução

$$NaOH(s) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Suponha que o calor específico da solução seja o mesmo da água pura.

5.50 Quando uma amostra de 3,88 g de nitrato de amônio sólido se dissolve em 60,0 g de água em um calorímetro de copo de isopor (Figura 5.18), a temperatura cai de 23,0 para 18,4 °C. Calcule o ΔH (em kJ/mol de NH_4NO_3) para o processo de dissolução

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Suponha que o calor específico da solução seja o mesmo da água pura.

5.51 Uma amostra de 2,200 g de quinona ($C_6H_4O_2$) é queimada em uma bomba calorimétrica cuja capacidade calorífica é 7,854 kJ/°C. A temperatura do calorímetro aumenta de 23,44 para 30,57 °C. Qual é o calor de combustão por grama de quinona? E por mol de quinona?

5.52 Uma amostra de fenol (C_6H_5OH) foi queimada em uma bomba calorimétrica cuja capacidade calorífica é 11,66 kJ/°C. A temperatura do calorímetro mais seu conteúdo aumenta de 21,36 para 26,37 °C. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação da bomba calorimétrica. **(b)** Qual é o calor de combustão por grama de fenol? E por mol de fenol?

5.53 Sob condições de volume constante o calor de combustão da glicose ($C_6H_{12}O_6$) é 15,57 kJ/g. Uma amostra de 2,500 g de glicose é queimada em uma bomba calorimétrica. A temperatura do calorímetro aumenta de 20,55 para 23,25 °C. **(a)** Qual é a capacidade calorífica total do calorímetro? **(b)** Se o tamanho da amostra de glicose fosse duas vezes maior, qual seria a variação de temperatura do calorímetro?

5.54 Sob condições de volume constante o calor de combustão do ácido benzóico ($HC_7H_5O_2$) é 26,38 kJ/g. Uma amostra de 1,640 g de ácido benzóico é queimada em uma bomba calorimétrica. A temperatura do calorímetro aumenta de 22,25 para 27,20 °C. **(a)** Qual é a capacidade calorífica total do calorímetro? **(b)** Uma amostra de 1,320 g de uma nova substância orgânica sofre combustão no mesmo calorímetro. A temperatura do calorímetro aumenta de 22,14 para 26,82 °C. Qual é o calor de combustão por grama da nova substância? **(c)** Suponha que, trocando as amostras, perdeu-se parte da água do calorímetro. De que modo, se houver algum, isso mudaria a capacidade calorífica do calorímetro?

Lei de Hess

5.55 Exponha a lei de Hess. Por que ela é importante para a termoquímica?

5.56 Qual a ligação entre a lei de Hess e o fato de que H é uma função de estado?

5.57 Considere as seguintes reações hipotéticas:

$A \longrightarrow B \quad \Delta H = +30\ kJ$

$B \longrightarrow C \quad \Delta H = +60\ kJ$

(a) Use a lei de Hess para calcular a variação de entalpia para a reação $A \longrightarrow C$. (b) Construa um diagrama de entalpia para as substâncias A, B e C e mostre como a lei de Hess se aplica.

5.58 Suponha que lhe sejam dadas as seguintes reações hipotéticas:

$X \longrightarrow Y \quad \Delta H = -35\ kJ$

$X \longrightarrow Z \quad \Delta H = +90\ kJ$

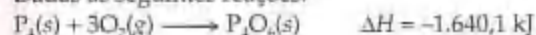
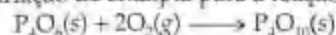
(a) Use a lei de Hess para calcular a variação de entalpia da reação $Y \longrightarrow Z$. **(b)** Construa um diagrama de entalpia para as substâncias X, Y e Z. **(c)** Seria válido fazer o que pedimos no item (a) se a primeira reação tivesse sido realizada a 25 °C e a segunda a 240 °C? Explique.

5.59 Dadas as seguintes reações:

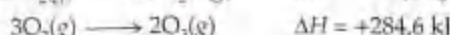
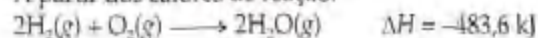
$P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s) \quad \Delta H = -1.640,1\ kJ$

$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \quad \Delta H = -2.940,1\ kJ$

calcule a variação de entalpia para a reação:

$P_4O_6(s) + 2O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$

5.60 A partir dos calores de reação:

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta H = -483,6\ kJ$

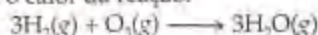
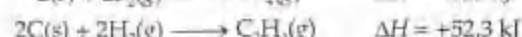
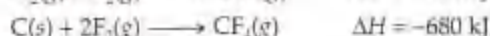
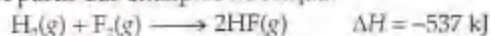
$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \quad \Delta H = +284,6\ kJ$

calcule o calor da reação:

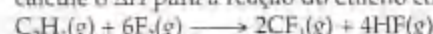
$3H_2(g) + O_3(g) \longrightarrow 3H_2O(g)$

5.61 A partir das entalpias de reação:

$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) \quad \Delta H = -537\ kJ$

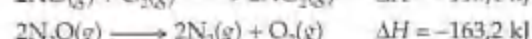
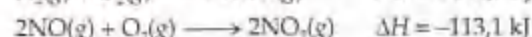
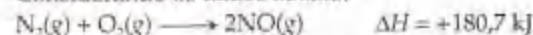
$C(s) + 2F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) \quad \Delta H = -680\ kJ$

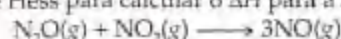
$2C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \quad \Delta H = +52,3\ kJ$

calcule o ΔH para a reação do etileno com F_2:

$C_2H_4(g) + 6F_2(g) \longrightarrow 2CF_4(g) + 4HF(g)$

5.62 Considerando os dados abaixo:

$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \quad \Delta H = +180,7\ kJ$

$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad \Delta H = -113,1\ kJ$

$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = -163,2\ kJ$

use a lei de Hess para calcular o ΔH para a reação:

$N_2O(g) + NO_2(g) \longrightarrow 3NO(g)$

Entalpias de formação

5.63 **(a)** O que significa o termo *condições padrão* em relação à variação de entalpias? **(b)** O que significa o termo *entalpia de formação*? **(c)** O que quer dizer o termo *entalpia padrão de formação*?

5.64 **(a)** Por que as tabelas de entalpias padrão de formação são tão úteis? **(b)** Qual é o valor da entalpia padrão de um elemento em sua forma mais estável?

5.65 Suponha que foi decidido que as entalpias padrão de formação de todos os elementos em suas formas mais estáveis deva ser 100 kJ/mol. Ainda assim seria possível ter entalpias de formação padrão de compostos, como na Tabela 5.3? Caso seja, algum valor da Tabela 5.3 seria o mesmo? Explique.

5.66 Usando a Tabela 5.3, determine se a reação da sacarose sólida com água líquida para formar glicose é um processo endotérmico ou exotérmico.

5.67 Para cada um dos seguintes compostos, escreva a equação termoquímica balanceada representando a formação de 1 mol do composto a partir de seus elementos em seus estados padrão e use o Apêndice C para obter os valores de seus ΔH_f°: **(a)** $NH_3(g)$; **(b)** $SO_2(g)$; **(c)** $RbClO_3(s)$; **(d)** $NH_4NO_3(s)$.

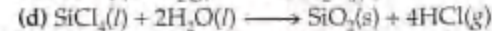
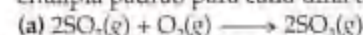
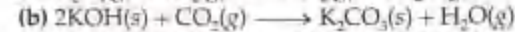
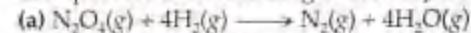
5.68 Escreva equações balanceadas que descrevam a formação dos seguintes compostos a partir de seus elementos em seus estados padrão e use o Apêndice C para obter os valores de suas entalpias padrão de formação: **(a)** $HBr(g)$; **(b)** $AgNO_3(s)$; **(c)** $Hg_2Cl_2(s)$; **(d)** $C_2H_5OH(l)$.

5.69 A reação a seguir é conhecida como reação da termita (Figura 5.8 (b)):

$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$

Essa reação altamente exotérmica é usada para soldar unidades maciças, como hélices para navios grandes. Usando as entalpias de formação no Apêndice C, calcule o ΔH° para essa reação.

5.70 Muitos isqueiros contêm butano líquido, $C_4H_{10}(l)$. Usando as entalpias de formação, calcule a quantidade de calor produzida quando 1,0 g de butano sofre combustão completa ao ar.

5.71 Usando os valores do Apêndice C, calcule a variação de entalpia padrão para cada uma das reações seguintes:
(a) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
(b) $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l)$
(c) $4FeO(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$
(d) $SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g)$

5.72 Usando os valores do Apêndice C, calcule os valores de ΔH° para cada uma das seguintes reações:
(a) $N_2O_4(g) + 4H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g)$
(b) $2KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(s) + H_2O(g)$
(c) $SO_2(g) + 2H_2S(g) \longrightarrow (\frac{3}{8})S_8(s) + 2H_2O(g)$
(d) $Fe_2O_3(s) + 6HCl(g) \longrightarrow 2FeCl_3(s) + 3H_2O(g)$

5.73 A combustão completa de 1 mol de acetona (C_3H_6O) libera 1.790 kJ:

$C_3H_6O(l) + 4O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -1.790\ kJ$

Usando essa informação junto com os dados do Apêndice C, calcule a entalpia de formação da acetona.

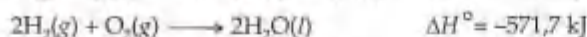
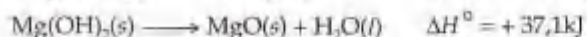
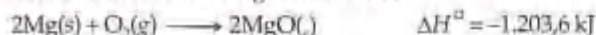
5.74 O carbeto de cálcio (CaC_2) reage com água para formar acetileno (C_2H_2) e $Ca(OH)_2$. A partir do seguinte dado de entalpia de reação e dos dados no Apêndice C, calcule o ΔH_f° do $CaC_2(s)$:

$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \quad \Delta H^\circ = -127,2\ kJ$

5.75 Calcule a entalpia padrão de formação do $Mg(OH)_2$ sólido, considerando os seguintes dados:

$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) \quad \Delta H^\circ = -1.203,6 \text{ kJ}$

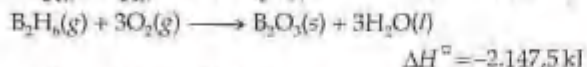
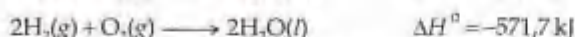
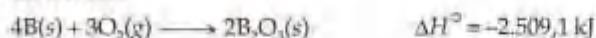
$Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = +37,1 \text{ kJ}$

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -571,7 \text{ kJ}$

5.76 **(a)** Calcule a entalpia padrão de formação do diborano gasoso (B_2H_6) usando as seguintes informações termodinâmicas:

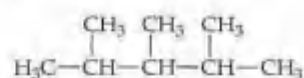
$4B(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2B_2O_3(s) \quad \Delta H^\circ = -2.509,1 \text{ kJ}$

$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -571,7 \text{ kJ}$

$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(l)$

$\Delta H^\circ = -2.147,5 \text{ kJ}$

(b) O pentaborano (B_5H_9) é outro composto de uma série de hidretos de boro. Qual experimento ou experimentos você precisaria realizar para fornecer dados necessários para calcular o calor de formação do $B_5H_9(l)$? Explique escrevendo e somando quaisquer reações químicas aplicáveis.

5.77 A gasolina é composta basicamente de hidrocarbonetos, incluindo muitos com oito carbonos, chamados *octanos*. Um dos octanos de queima mais limpa é um composto chamado 2,3,4-trimetilpentano, que tem a seguinte fórmula estrutural:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H_3C & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH_3 \end{array}$$

A combustão completa de 1 mol desse composto em $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$ leva a um $\Delta H^\circ = -5.069$ kJ. **(a)** Escreva a equação balanceada para a combustão de 1 mol de $C_8H_{18}(l)$. **(b)** Escreva a equação balanceada para a formação de $C_8H_{18}(l)$ a partir de seus elementos. **(c)** Usando as informações nesse problema e os dados da Tabela 5.3, calcule o ΔH_f° do 2,3,4-trimetilpentano.

5.78 O naftaleno ($C_{10}H_8$) é um composto aromático sólido geralmente vendido como naftalina. A combustão completa dessa substância para produzir $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ a 25 °C fornece 5.154 kJ/mol. **(a)** Escreva as equações balanceadas para a formação de naftaleno a partir de seus elementos e para sua combustão. **(b)** Calcule a entalpia padrão de formação do naftaleno.

Alimentos e combustíveis

5.79 Qual é o significado do termo *calor específico de combustão*? **(b)** Qual substância é geralmente chamada de açúcar do sangue? Por que ela é importante na discussão da alimentação humana? **(c)** Qual é a maior fonte de energia como alimento, 5 g de gordura ou 9 g de carboidratos?

5.80 **(a)** Por que as gorduras são mais convenientes para servirem como reserva energética no corpo humano? **(b)** Uma certa refeição de batata frita tem 12% de proteínas, 14% de gordura e o restante de carboidratos. Qual porcentagem do conteúdo calórico dessa refeição é gordura? **(c)** Quantos gramas de proteína fornecem o mesmo calor específico de combustão que 25 g de gordura?

5.81 Uma porção de sopa de creme de cogumelos condensado Campbell® contém 7 g de gordura, 9 g de carboidratos e 1 g de proteína. Estime o número de calorias em uma porção.

5.82 Uma libra de chocolate puro M&M® contém 96 g de gordura, 320 g de carboidratos e 21 g de proteínas. Qual é o calor específico de combustão em kJ de uma porção de 42 g (aproximadamente 15 oz)? Quantas calorias ela fornece?

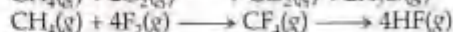
5.83 O calor de combustão da frutose, $C_6H_{12}O_6$, é -2.812 kJ/mol. Se uma maçã *golden* fresca e deliciosa pesando 4,23 oz (120 g) contém 16,0 g de frutose, qual a contribuição da frutose para o conteúdo calórico da maçã?

5.84 O calor de combustão do etanol, $C_2H_5OH(l)$, é −1.367 kJ/mol. Um lote de vinho *sauvignon blanc* contém 10,6% de etanol em massa. Supondo que a densidade do vinho seja 1,0 g/mL, qual é o conteúdo calórico de álcool em uma taça de vinho (177 mL)?

5.85 As entalpias padrão de formação do propino (C_3H_4), propileno (C_3H_6) e propano, todos gasosos, são +185,4, +20,4 e 103,8 kJ/mol, respectivamente. **(a)** Calcule o calor liberado por mol na combustão de cada substância para produzir $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. **(b)** Calcule o calor liberado na combustão de 1 kg de cada substância. **(c)** Qual é o combustível mais eficiente em termos de calor liberado por unidade de massa?

5.86 É interessante comparar o calor específico de combustão de um hidrocarboneto em um mundo onde o flúor, em vez do oxigênio, é o agente de combustão. A entalpia de formação do $CF_4(g)$ é −679,9 kJ/mol. Qual das seguintes reações é mais exotérmica?

$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

$CH_4(g) + 4F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) \longrightarrow 4HF(g)$

Exercícios adicionais

5.87 A 20 °C (aproximadamente à temperatura ambiente) a velocidade média das moléculas de N_2 no ar é 1.050 mph. **(a)** Qual é a velocidade média em m/s? **(b)** Qual é a energia cinética (em J) de uma molécula de N_2 movendo-se a essa velocidade? **(c)** Qual é a energia cinética total de 1 mol de moléculas de N_2 movendo-se a essa velocidade?

5.88 Suponha que um mergulhador olímpico com 52,0 kg de massa execute um mergulho reto de uma plataforma de 10 m. No ápice do mergulho, o mergulhador está a 10,8 m acima da superfície da água. **(a)** Qual é a energia potencial do mergulhador no ápice do mergulho, em relação à superfície da água? (Veja a legenda da Figura 5.5.)

(b) Assumindo que toda a energia potencial do mergulhador é convertida em energia cinética na superfície da água, a que velocidade em m/s o mergulhador entrará na água? (c) O mergulhador realiza trabalho ao entrar na água? Explique?

5.89 Quando um mol de Gelo Seco®, $CO_2(s)$, é convertido em $CO_2(g)$ a pressão atmosférica e −78 °C, o calor absorvido pelo sistema excede o aumento na energia interna do CO_2. Por que isso ocorre? O que acontece com a energia restante?

5.90 Os *air-bags* que fornecem proteção em automóveis no caso de um acidente expandem como resultado de uma reação química rápida. Do ponto de vista dos reagentes químicos como o sistema, o que você esperaria para os sinais de q e w nesse processo?

[5.91] Uma lata de alumínio de refrigerante é colocada em um congelador. Mais tarde, descobre-se que a lata rompeu-se e seu conteúdo congelou. Foi realizado trabalho quando a lata se rompeu. De onde veio a energia para esse trabalho?

5.92 Com exceção das reações nucleares, nas quais matéria e energia interconvertem-se em uma extensão que pode ser medida, a afirmação clássica da primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como a seguir: *a energia do universo é constante*. Essa afirmação é consistente com a Equação 5.5? Explique.

[5.93] Uma amostra de gás está contida em uma montagem do tipo cilindro e êmbolo. O sistema sofre a mudança de estado mostrada no desenho. (a) Suponha primeiro que o cilindro e o êmbolo são isolantes térmicos perfeitos que não permitem a transferência de calor. Qual é o valor de q para a mudança de estado?

Qual é o sinal de w para a mudança de estado? O que pode ser dito sobre ΔE para a mudança de estado? (b) Agora suponha que o cilindro e o êmbolo são feitos de um condutor térmico como um metal. Durante a mudança de estado, o cilindro torna-se mais quente ao toque. Qual é o sinal de q para a mudança de estado nesse caso? Descreva a diferença no estado do sistema ao final do processo nos dois casos. O que pode ser dito sobre os valores relativos de ΔE?

[5.94] As estalactites e estalagmites de calcário são formadas em cavernas pela da seguinte reação:

$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Se 1 mol de $CaCO_3$ forma-se a 298 K sob uma pressão de 1 atm, a reação realiza um trabalho PV de 2,47 kJ, empurrando a atmosfera à medida que o CO_2 gasoso se forma. Ao mesmo tempo, 38,95 kJ de calor é absorvido do meio ambiente. Quais os valores de ΔH e ΔE para essa reação?

[5.95] Considere os sistemas mostrados na Figura 5.10. Em um caso a pilha descarrega-se completamente ao passar corrente por uma resistência e a outra ao fazer funcionar um ventilador. Ambos os processos ocorrem à pressão constante. Em ambos os casos a variação no estado do sistema é a mesma. A pilha passa de totalmente carregada para totalmente descarregada. Já em um caso, o calor liberado é grande e no outro, é pequeno. A variação de entalpia é a mesma nos dois casos? Caso não seja, como a entalpia pode ser considerada função de estado? Caso seja, o que pode ser dito sobre a relação entre variação de entalpia e q nesse caso, comparado com outros que temos considerado?

5.96 Uma casa foi projetada para ter características de energia solar inerte. A alvenaria é para ser incorporada ao interior da casa para agir como um absorvente de calor. Cada tijolo pesa aproximadamente 1,8 kg. O calor específico do tijolo é 0,85 J/g K. Quantos tijolos devem ser incorporados ao interior da casa para fornecer a mesma capacidade calorífica que $1,7 \times 10^3$ gal de água?

[5.97] Um calorímetro do tipo copo de isopor como aquele mostrado na Figura 5.18 contém 150,0 g de água a 25,1 °C. Um bloco de 121,0 g de cobre metálico é aquecido a 100,4 °C colocando-o em um béquer com água fervente. O calor específico do $Cu(s)$ é 0,385 J/g K. O Cu é adicionado ao calorímetro e depois de um tempo o conteúdo do copo atinge uma temperatura constante de 30,1 °C. (a) Determine a quantidade de calor, em J, perdida pelo bloco de cobre. (b) Determine a quantidade de calor obtida pela água. O calor específico da água é 4,18 J/g K. (c) A diferença entre suas respostas para os itens (a) e (b) deve-se à perda de calor através dos copos de Styrofoam® e ao calor necessário para aumentar a temperatura das paredes internas do dispositivo. A capacidade calorífica do calorímetro é a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura do dispositivo (o copo e a tampa) de 1 K. Calcule a capacidade calorífica do calorímetro em J/K. (d) Qual seria a temperatura final do sistema se todo o calor perdido pelo bloco de cobre fosse absorvido pela água no calorímetro?

[5.98] (a) Quando uma amostra de 0,235 g de ácido benzóico sofre combustão em uma bomba calorimétrica, a temperatura aumenta 1,642 °C. Quando uma amostra de 0,265 g de cafeína, $C_8H_{10}O_2N_4$, é queimada, a temperatura aumenta 1,525 °C. Usando o valor de 26,38 kJ/g para o calor de combustão do ácido benzóico, calcule o calor de combustão por mol de cafeína a volume constante. (b) Suponha que exista uma incerteza de 0,002 °C em cada leitura da temperatura e que as massas das amostras são medidas para 0,001 g, qual é a incerteza estimada no valor calculado para o calor de combustão por mol de cafeína?

5.99 Um homem de 200 lb decide adicionar à sua rotina de exercícios a caminhada por três lances de escada (45 ft), 20 vezes ao dia. Ele calcula que o trabalho necessário para aumentar sua energia potencial dessa forma permitirá que ele coma uma porção extra de batatas fritas, a 245 Cal, sem aumentar sua massa. Essa suposição está correta?

5.100 A queima do metano em oxigênio pode produzir três diferentes produtos contendo carbono: fuligem (partículas muito finas de grafite), $CO(g)$ e $CO_2(g)$. (a) Escreva três equações balanceadas para a reação do gás metano com oxigênio para produzir esses três produtos. Em cada caso assuma que o único produto além desses seja

$H_2O(l)$. **(b)** Determine as entalpias padrão para as reações do item (a). (c) Por que, quando a quantidade de oxigênio é adequada, o $CO_2(g)$ é o produto, que contém carbono, predominante da combustão do metano?

5.101 A partir dos seguintes dados de três combustíveis promissores, calcule qual poderia fornecer mais energia por unidade de volume:

Combustível	Densidade a 20 °C (g/cm³)	Entalpia molar de combustão (kJ/mol)
Nitrometano, $C_2H_5NO_2(l)$	1,052	–1.368
Etanol, $C_2H_5OH(l)$*	0,789	–1.367
Metilhidrazina, $CH_6N_2(l)$	0,874	–1.305

5.102 Os hidrocarbonetos acetileno (C_2H_2) e benzeno (C_6H_6) têm a mesma fórmula mínima. O benzeno é um hidrocarboneto 'aromático', que é surpreendentemente estável por causa de sua estrutura. **(a)** Usando os dados do Apêndice C, determine a variação da entalpia padrão para a reação $3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$. **(b)** Qual tem a maior entalpia, 3 mols de gás acetileno ou 1 mol de benzeno líquido? **(c)** Determine o calor específico de combustão em kJ/g para o acetileno e o benzeno.

[5.103] Estão relacionados aqui três hidrocarbonetos comuns que contêm quatro carbonos, junto com suas entalpias padrão de formação:

Hidrocarboneto	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
1,3-butadieno	$C_4H_6(g)$	111,9
1-buteno	$C_4H_8(g)$	1,2
n-butano	$C_4H_{10}(g)$	–124,7

(a) Para cada uma dessas substâncias, calcule a entalpia molar de combustão em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. **(b)** Calcule o calor específico de combustão em kJ/g para cada um desses compostos. **(c)** Para cada hidrocarboneto, determine a porcentagem em massa de hidrogênio. **(d)** Comparando suas respostas dos itens (b) e (c) proponha uma relação entre o conteúdo de hidrogênio e o calor específico de combustão dos hidrocarbonetos.

5.104 Os dois açúcares comuns, glicose ($C_6H_{12}O_6$) e sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), são ambos carboidratos. Suas entalpias padrão de formação são dadas na Tabela 5.3. Usando esses dados, **(a)** calcule a entalpia molar de combustão em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ para os dois açúcares; **(b)** calcule a entalpia de combustão por grama de cada açúcar; **(c)** determine como suas respostas para o item (b) comparam-se com o calor específico de combustão médio dos carboidratos abordados na Seção 5.8.

[5.105] Estima-se que a quantidade líquida de dióxido de carbono fixada pela fotossíntese na superfície da Terra é $5{,}5 \times 10^{16}$ g/ano de CO_2. Todo esse carbono é convertido em glicose. **(a)** Calcule a energia estocada pela fotossíntese na Terra por ano em kJ. **(b)** Calcule a taxa média de conversão de energia solar em energia das plantas em MW (1 W = 1 J/s). Uma usina nuclear grande produz aproximadamente 10^3 MW. A energia de quantas usinas nucleares como essa equivalem à conversão da energia solar?

[5.106] A amônia (NH_3) ferve a –33 °C; a essa temperatura sua densidade é 0,81 g/cm³. A entalpia de formação da $NH_3(g)$ é –46,2 kJ/mol, e a entalpia de vaporização da $NH_3(g)$, 23,2 kJ/mol. Calcule a variação de entalpia quando 1 L de NH_3 líquida é queimada ao ar para produzir $N_2(g)$ e $H_2O(g)$. Como esse valor se compara com o ΔH para a combustão completa de 1 L de metanol líquido, $CH_3OH(l)$? Para o $CH_3OH(l)$, a densidade a 25 °C é 0,792 g/cm³ e o ΔH_f° é igual a –239 kJ/mol.

Exercícios cumulativos

5.107 Considere a combustão de uma única molécula de $CH_4(g)$. **(a)** Qual a energia, em J, produzida durante essa reação? **(b)** Um fóton característico de raios X tem uma energia de 8 keV. Como a energia de combustão se compara à energia do fóton de raios X?

5.108 Considere a dissolução do NaCl em água, ilustrada na Figura 4.3. Digamos que o sistema consiste de 0,1 mol de NaCl e 1 L de água. Considerando que o NaCl se dissolve prontamente em água e que os íons são fortemente estabilizados pelas moléculas de água, como mostrado na figura, é seguro concluir que a dissolução do NaCl em água resulta em uma entalpia mais baixa para o sistema? Justifique sua resposta. Qual evidência experimental você examinaria para testar essa pergunta?

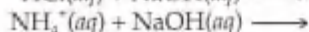
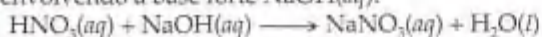
5.109 Considere as seguintes reações de oxirredução não balanceadas em solução aquosa:

$$Ag^+(aq) + Li(s) \longrightarrow Ag(s) + Li^+(aq)$$
$$Fe(s) + Na^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Na(s)$$
$$K(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(aq) + H_2(g)$$

(a) Faça o balanceamento das reações. **(b)** Usando os dados do Apêndice C, calcule o ΔH° para cada uma das reações. **(c)** Baseado nos valores que você obteve para o ΔH°, quais das reações você esperaria ser favorável? Quais você esperaria não ser favoráveis? **(d)** Use a série de atividade para prever quais dessas reações ocorreriam. (Seção 4.4) Esses resultados estão de acordo com sua conclusão do item (c) deste problema?

* Usado há vários anos como combustível no Brasil (N. do T.)

[5.110] Considere as seguintes reações de neutralização ácida envolvendo a base forte NaOH(*aq*):

$$HNO_3(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$
$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$
$$NH_4^+(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + Na^+(aq) + H_2O(l)$$

(a) Usando os dados do Apêndice C, calcule o ΔH° para cada uma das reações. **(b)** Como visto na Seção 4.3, o ácido nítrico e o ácido clorídrico são fortes. Escreva as equações iônicas simplificadas para a neutralização desses ácidos. **(c)** Compare os valores de ΔH° para as duas primeiras reações. O que se pode concluir? **(d)** Na terceira equação o $NH_4^+(aq)$ age como um ácido. Baseado no valor do ΔH° para essa reação, você acha que ele é um ácido forte ou fraco? Explique.

5.111 Considere duas soluções, a primeira sendo 50,0 mL de 1,00 mol/L de $CuSO_4$ e a outra 50,0 mL de 2,00 mol/L de KOH. Quando as duas soluções são misturadas em um calorímetro de pressão constante, forma-se um precipitado e a temperatura da mistura sobe de 21,5 °C para 27,7 °C. **(a)** Antes da mistura, quantos gramas de Cu estavam presentes na solução de $CuSO_4$? **(b)** Determine qual o precipitado formado. **(c)** Escreva as equações completa e iônica simplificada para a reação que ocorre quando as duas soluções são misturadas. **(d)** A partir dos dados calorimétricos, calcule o ΔH para a reação que ocorre na mistura. Suponha que o calorímetro absorva apenas quantidades desprezíveis de calor, que o volume total da solução seja 100,0 mL e que o calor específico e a densidade da solução após a mistura sejam os mesmos da água pura.

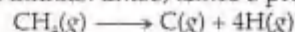
5.112 A reação de metátese entre $AgNO_3(aq)$ e $NaCl(aq)$ ocorre como a seguir:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq) + AgCl(s)$$

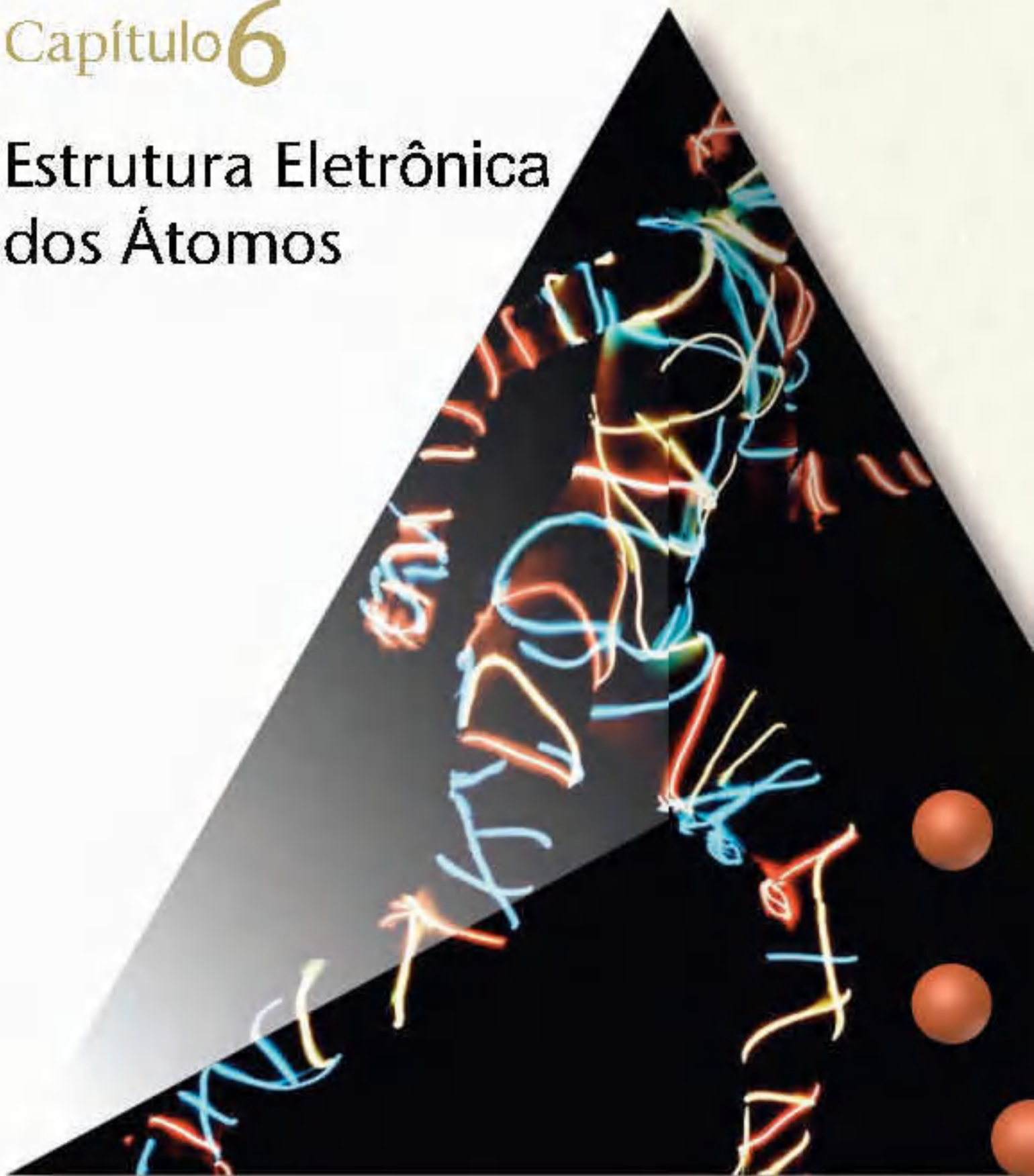
(a) usando o Apêndice C, calcule o ΔH° para a equação iônica simplificada dessa reação. **(b)** Qual valor você esperaria para o ΔH° da equação molecular total comparado com o da reação iônica simplificada? Explique. **(c)** Use os resultados de (a) e (b) junto com os dados do Apêndice C para determinar o valor de ΔH_f° para o $AgNO_3(aq)$.

[5.113] Uma amostra de um hidrocarboneto sofre combustão completa em $O_2(g)$ para produzir 21,83 g de $CO_2(g)$, 4,47 g de $H_2O(g)$ e 311 kJ de calor. **(a)** Qual massa da amostra de hidrocarboneto sofreu combustão? **(b)** Qual é a fórmula mínima do hidrocarboneto? **(c)** Calcule o valor do ΔH_f° por unidade de fórmula mínima do hidrocarboneto. **(d)** Você acha que o hidrocarboneto é um daqueles relacionados no Apêndice C? Justifique sua resposta.

5.114 A molécula de metano, CH_4, tem a geometria mostrada na Figura 2.21. Imagine um processo hipotético no qual a molécula de metano é 'expandida' simultaneamente por meio do alongamento das quatro ligações C–H para o infinito. Então, temos o processo:

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4H(g)$$

(a) Compare esse processo com a reação inversa que representa a entalpia padrão de formação. **(b)** Calcule a variação de entalpia em cada caso. Qual é o processo mais endotérmico? Qual a razão para a diferença nos valores de ΔH°? **(c)** Suponha que 3,45 g de $CH_4(g)$ reagem com 1,22 g de $F_2(g)$, formando $CF_4(g)$ e $HF(g)$ como os únicos produtos. Qual é o reagente limitante da reação? Assumindo que a reação ocorre a pressão constante, qual a quantidade de calor liberado?

Capítulo 6

Estrutura Eletrônica dos Átomos

incandescentes e os raios X usados por um dentista — podem *parecer* muito diferentes umas das outras, porém elas compartilham certas características fundamentais.

Todos os tipos de radiações eletromagnéticas movem-se no vácuo a uma velocidade de $3{,}00 \times 10^8$ m/s, a *velocidade da luz*. Além disso, todas têm características ondulatórias semelhantes às das ondas que se movem na água. As ondas de água são o resultado da energia transferida para a água, talvez pela queda de uma pedra ou o movimento de um barco em sua superfície (Figura 6.1). Essa energia é expressa como movimentos da água para cima e para baixo.

Figura 6.1 As ondas são formadas a partir do movimento de barcos. A variação regular dos picos e depressões permitem-nos perceber o movimento, ou a *propagação*, das ondas.

Uma seção transversal de onda de água (Figura 6.2) mostra que ela é periódica: o padrão de picos e depressões repetem-se a intervalos regulares. A distância entre picos (ou depressões) é chamada **comprimento de onda**. O número de comprimentos de onda completo, ou *ciclos*, que passam por determinado ponto a cada segundo, é a **freqüência** da onda. Podemos medir a freqüência da onda contando o número de vezes por segundo que uma rolha oscilando em sua superfície se move por um ciclo completo de movimentos para cima e para baixo.

As características ondulatórias de uma radiação eletromagnética devem-se a oscilações periódicas de intensidades de forças eletrônicas e magnéticas associadas com a radiação. Podemos apontar a freqüência e o comprimento de onda para essas ondas eletromagnéticas, como ilustrado na Figura 6.3. Como a radiação eletromagnética se move à velocidade da luz, o comprimento de onda e a freqüência estão relacionados. Se o comprimento de onda é longo, existirão menos ciclos da onda passando por um ponto por segundo; logo, a freqüência será baixa. De maneira inversa, para uma onda que tem freqüência alta, a distância entre os picos da onda deverá ser menor (comprimento de onda curto). Essa relação inversa entre a freqüência e o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética pode ser expressa pela seguinte equação:

$$v\lambda = c \qquad [6.1]$$

onde v (ni) é a freqüência, λ (lambda) é o comprimento de onda e *c* é a velocidade da luz.

Figura 6.2 Ondas características de água. (a) A distância entre os pontos correspondentes em cada onda é chamado *comprimento de onda*. (b) O número de vezes por segundo que a rolha emerge ou afunda é chamado *freqüência*.

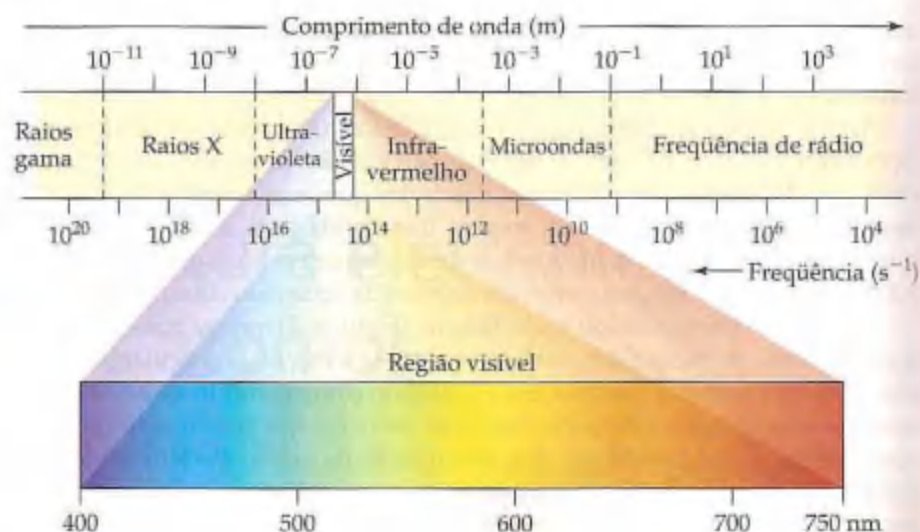
A Figura 6.4 mostra os vários tipos de radiação eletromagnética distribuídos em ordem crescente de comprimento de onda, um mostrador chamado *espectro eletromagnético*. Note que os comprimentos de onda se estendem por uma faixa enorme. Os comprimentos de onda dos raios gama são parecidos com os diâmetros dos núcleos atômicos, enquanto os de ondas de rádio podem ser mais longos do que um campo de futebol. Note também que a luz visível, que compreende os comprimentos de onda de aproximadamente 400 a 700 nm, é uma porção extremamente pequena do espectro eletromagnético.

(a) Dois ciclos completos de comprimento de onda λ

(b) Metade do comprimento de onda em (a); freqüência duas vezes maior que a do item (a)

(c) Mesma freqüência de (b), amplitude menor

Figura 6.3 A energia radiante tem características de onda e constitui-se de ondas eletromagnéticas. Note que quanto mais curto o comprimento de onda, λ, mais alta é a freqüência, *v*. O comprimento de onda no item (b) tem a metade do comprimento da do item (a), e sua freqüência é, portanto, duas vezes maior. A *amplitude* das ondas está relacionada com a intensidade da radiação. Ela é a extensão máxima da oscilação de uma onda. Nesses diagramas, ela é medida como a distância vertical da linha média da onda até seu pico. As ondas em (a) e (b) têm a mesma amplitude. A onda em (c) tem a mesma freqüência daquela de (b), mas sua amplitude é mais baixa.

Figura 6.4 Comprimentos de onda de radiação eletromagnética característicos de várias regiões do espectro eletromagnético. Note que a cor pode ser expressa quantitativamente pelo comprimento de onda.

Podemos ver a luz visível por causa das reações químicas que ela provoca em nossos olhos. A unidade de comprimento normalmente escolhida para expressar o comprimento de onda depende do tipo de radiação, como mostrado na Tabela 6.1.

A freqüência é expressa em ciclos por segundo, uma unidade também chamada *hertz* (Hz). Como se entende que ciclos estão envolvidos, as unidades de freqüência são geralmente dadas como 'por segundo', indicado por s^{-1} ou /s. Por exemplo, uma freqüência de 820 quilohertz (kHz), típica de estação de rádio AM, poderia ser escrita como 820.000 s^{-1}.

COMO FAZER 6.1

Duas ondas eletromagnéticas são representadas ao lado. **(a)** Qual onda tem a maior freqüência? **(b)** Se uma onda representa a luz visível e a outra, a radiação infravermelho, qual é uma e qual é outra?

Solução (a) A onda de baixo tem comprimento de onda mais longo (maior distância entre os picos). Quanto maior o comprimento de onda, menor a freqüência ($\nu = c/\lambda$). Portanto, a onda de baixo tem freqüência menor, e a onda de cima tem freqüência maior.

(b) O espectro eletromagnético (Figura 6.4) indica que a radiação infravermelho tem comprimento de onda mais longo do que a luz visível. Assim, a onda de baixo seria a radiação infravermelho.

PRATIQUE

Se uma das ondas na margem representa a luz azul e a outra, a vermelha, qual seria qual?

Resposta: a onda de baixo tem comprimento de onda mais longo (menor freqüência) e seria a luz vermelha.

TABELA 6.1 Unidades de comprimentos de onda comuns para radiações eletromagnéticas

Unidade	Símbolo	Comprimento (m)	Tipo de radiação
Angström	Å	10^{-10}	Raios X
Nanômetro	nm	10^{-9}	Ultravioleta, visível
Mícron	μm	10^{-6}	Infravermelho
Milímetro	mm	10^{-3}	Infravermelho
Centímetro	cm	10^{-2}	Microondas
Metro	m	1	TV, rádio

COMO FAZER 6.2

A luz amarela emitida por uma lâmpada de vapor de sódio usada para iluminação pública tem um comprimento de onda de 589 nm. Qual é a freqüência dessa radiação?

Solução

Análise: foi dado o comprimento de onda, λ, da radiação e pede-se calcular a freqüência, ν.

Planejamento: a relação entre o comprimento de onda e a freqüência é dada pela Equação 6.1:

$$\nu\lambda = c$$

Podemos resolver para freqüência, ν, uma vez que conhecemos tanto λ quanto c. (A velocidade da luz, c, é uma constante fundamental cujo valor é dado no texto ou na tabela de constantes fundamentais no encarte que acompanha este livro.)

$$c = 3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Resolução: a resolução da Equação 6.1 para freqüência fornece:

$$\nu = c/\lambda$$

Quando inserimos os valores de c e λ, observamos que as unidades de comprimento nessas duas grandezas são diferentes. Podemos converter o comprimento de onda de nanômetros para metros, de forma que as unidades se cancelem:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \text{ nm}}\right)\left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}}\right) = 5{,}09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Conferência: a freqüência alta é razoável por causa do comprimento de onda curto. A unidade é apropriada porque a freqüência tem unidade de 'por segundo' ou s^{-1}.

PRATIQUE

(a) Um laser usado em cirurgia de olhos, para reparar retinas descoladas, produz radiação com comprimento de onda de 640,0 nm. Calcule a freqüência dessa radiação. **(b)** Uma estação de rádio FM transmite radiação eletromagnética a uma freqüência de 103,4 MHz (megahertz; 1 MHz = 10^6 s^{-1}). Calcule o comprimento de onda dessa radiação.

Respostas: **(a)** $4{,}688 \times 10^{14}$ s^{-1}; **(b)** 2,901 m.

6.2 Energia quantizada e fótons

Apesar de o modelo ondulatório da luz explicar muitos aspectos de seu comportamento, existem vários fenômenos que ele não pode explicar. Três desses são especialmente pertinentes para o entendimento de como a radiação eletromagnética e os átomos interagem. Esses três fenômenos são (1) a emissão de luz por objetos quentes (chamada *radiação de corpo preto* porque os objetos estudados parecem pretos antes do aquecimento), (2) a emissão de elétrons a partir de uma superfície metálica onde a luz incide (*o efeito fotoelétrico*) e (3) a emissão de luz a partir de átomos de gás excitados eletronicamente (*espectros de emissão*). Examinaremos os dois primeiros a seguir e o terceiro na Seção 6.3.

Objetos quentes e quantização da energia

Quando os sólidos são aquecidos, eles emitem radiação, como visto na incandescência vermelha das trempes de um fogão elétrico e a luz branca brilhante de lâmpadas de tungstênio. A distribuição do comprimento de onda de uma radiação depende da temperatura, um objeto 'vermelho quente' que é mais frio do que um objeto 'quente branco' (Figura 6.5). No final do século XIX alguns físicos estudavam esse fenômeno, tentando entender a relação entre a temperatura e a intensidade e os comprimentos de onda da radiação emitida. As leis predominantes da física não podiam explicar essas observações.

Figura 6.5 A cor e a intensidade de luz emitidas por um objeto quente depende da temperatura do objeto. A temperatura é mais alta no centro desse derramamento de aço fundido. Como resultado, a luz emitida do centro é mais intensa e de comprimento de onda mais curto.

Em 1900, um físico alemão chamado Max Planck (1858–1947) resolveu o problema fazendo uma suposição audaciosa: ele propôs que a energia podia ser liberada (ou absorvida) por átomos apenas em 'pedaços' distintos de tamanhos mínimos. Planck deu o nome **quantum** (significando 'quantidade fixa') para a menor quantidade de energia que podia ser emitida ou absorvida como radiação eletromagnética. Ele considerou que a energia, E, de um único quantum é igual à constante multiplicada pela freqüência.

(a)

(b)

Figura 6.6 A energia potencial de uma pessoa subindo uma rampa (a) aumenta de maneira uniforme e contínua, ao passo que a de uma pessoa subindo escada (b) aumenta de maneira gradual e quantizada.

$$E = h\nu \qquad [6.2]$$

A constante h, conhecida como **constante de Planck**, tem valor de $6{,}63 \times 10^{-34}$ joule segundos (J s). De acordo com a teoria de Planck, a energia é sempre emitida ou absorvida pela matéria em múltiplos inteiros de $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ e assim por diante. Se a quantidade de energia emitida por um átomo for $3h\nu$, por exemplo, dizemos que foram emitidos três quanta de energia (quanta é o plural de quantum). Além disso, dizemos que as energias permitidas são quantizadas, isto é, seus valores são restritos a determinadas quantidades. A proposta revolucionária de Planck sobre a energia ser quantizada foi comprovada e ele ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1918 por seu trabalho sobre teoria quântica.

Se a noção de energias quantizadas lhe parece estranha, pode ser útil fazer uma comparação entre uma rampa e uma escada (Figura 6.6). À medida que você sobe a rampa, sua energia potencial aumenta uniformemente, de maneira contínua. Quando você sobe uma escada, você pode pisar apenas *em* degraus individuais, não *entre* eles, de modo que sua energia potencial está restrita a determinados valores e, portanto, é quantizada.

Se a teoria quântica de Planck está correta, por que seus efeitos não são mais óbvios no nosso dia-a-dia? Por que as variações de energia parecem ser contínuas em vez de quantizadas? Observe que a constante de Planck é um número extremamente pequeno. Portanto um quantum de energia, $h\nu$, será uma quantidade extremamente pequena. As regras de Planck com respeito à obtenção ou perda de energia são sempre as mesmas se estivermos preocupados com objetos na escala de tamanho de nossas experiências cotidianas ou com objetos microscópicos. Para objetos macroscópicos como os seres humanos, a obtenção ou a perda de energia de um único quantum de energia passa completamente despercebido. Entretanto, quando lidamos com matéria em nível atômico, o impacto das energias quantizadas é muito mais significativo.

O efeito fotoelétrico e fótons

Poucos anos após Planck apresentar sua teoria, os cientistas começaram a ver sua aplicabilidade para um grande número de observações experimentais. Rapidamente se tornou aparente que a teoria de Planck tinha com ela as sementes de uma revolução no modo como o mundo físico era visto. Em 1905, Albert Einstein (1879–1955) usou a teoria quântica de Planck para explicar o **efeito fotoelétrico**, ilustrado na Figura 6.7. Os experimentos tinham mostrado que a luz incidindo em uma superfície metálica limpa leva-a emitir elétrons. Para cada metal existe uma freqüência mínima de luz abaixo da qual nenhum elétron é emitido. Por exemplo, a luz com freqüência de $4{,}60 \times 10^{14}$ s^{-1} ou maior faz com que o césio metálico emita elétrons, mas a luz de freqüências mais baixas não tem efeito.

Para explicar o efeito fotoelétrico, Einstein supôs que a energia radiante atingindo a superfície metálica é um fluxo de pacotes minúsculos de energia. Cada pacote de energia, chamado **fóton**, comporta-se como uma partícula minúscula. Ampliando a teoria quântica de Planck, Einstein deduziu que cada fóton deveria ter uma energia proporcional à freqüência da luz: $E = h\nu$. Portanto, a própria energia radiante é quantizada.

$$\text{Energia do fóton} = E = h\nu \qquad [6.3]$$

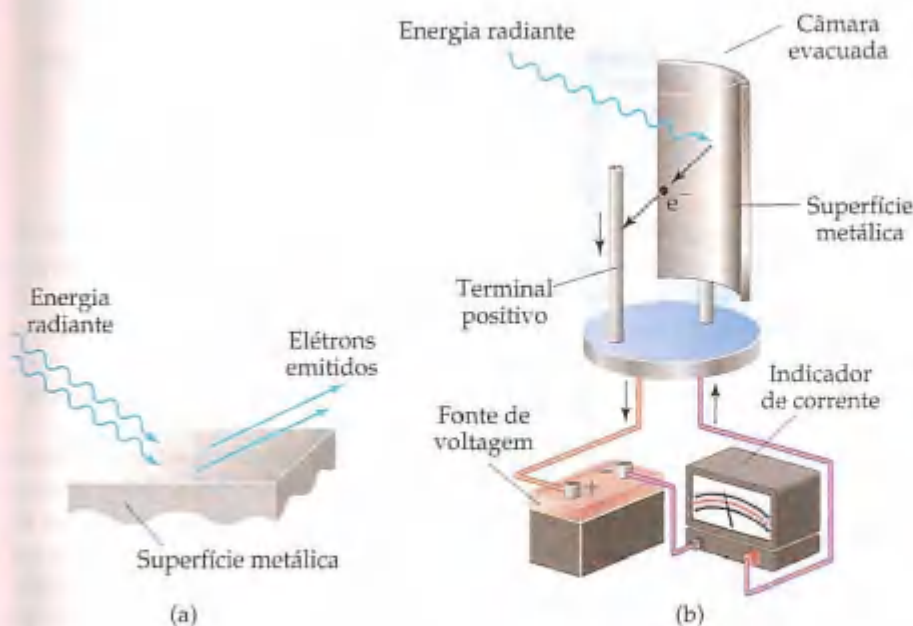



Figura 6.7 Efeito fotoelétrico. Quando fótons de energia suficientemente alta colidem com uma superfície metálica, elétrons são emitidos do metal, como em (a). O efeito fotoelétrico é a base da fotocélula mostrada em (b). Os elétrons emitidos são puxados para o terminal positivo. Como resultado, a corrente flui no circuito. As fotocélulas são usadas em medidores de luz para fotografia, bem como em numerosos outros dispositivos eletrônicos.

ANIMAÇÃO
Efeito fotoelétrico

Quando um fóton atinge o metal, ele pode literalmente desaparecer. Quando isso acontece, sua energia pode ser transferida para um elétron no metal. É necessária uma determinada quantidade de energia para que o elétron vença as forças atrativas que o prendem ao metal. Se os fótons da radiação têm menos energia do que o limiar de energia, os elétrons não adquirem energia suficiente para sair da superfície do metal, mesmo que o feixe de luz seja intenso. Se os fótons têm energia suficiente, os elétrons são emitidos. Se os fótons têm mais do que a energia mínima necessária para liberar os elétrons, o excesso aparece como energia cinética dos elétrons emitidos.

Para entender melhor o que é um fóton, imagine que você tem uma fonte de luz que produz radiação com um único comprimento de onda. Suponha também que você pode ligar e desligar a luz cada vez mais rapidamente de modo a fornecer manifestações repentinas e contínuas de energia. A teoria de fótons de Einstein nos diz que eventualmente você atingiria a menor manifestação repentina de energia, dada por $E = h\upsilon$. A menor manifestação de energia consiste em um único fóton de luz.

COMO FAZER 6.3

Calcule a energia de um fóton amarelo cujo comprimento de onda é 589 nm.

Solução

Análise: o objetivo é calcular a energia, E, de um fóton considerando $\lambda = 589$ nm.

Planejamento: podemos usar a Equação 6.1 para converter o comprimento de onda em freqüência:

$$\upsilon = c/\lambda$$

Podemos, a seguir, usar a Equação 6.3 para calcular a energia:

$$E = h\upsilon$$

O valor da constante de Planck é dado tanto no texto quanto na tabela de constantes físicas no encarte que acompanha este livro:

$$h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J s}$$

Resolução: a freqüência, υ, é calculada a partir do comprimento de onda dado, como mostrado em "Como fazer 6.2":

$$\upsilon = c/\lambda = 5{,}09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

Portanto, temos:

$$E = (6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J s})(5{,}09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3{,}37 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Comentário: se um fóton de energia radiante fornece $3{,}37 \times 10^{-19}$ J, um mol desses fótons fornecerá:

$$(6{,}02 \times 10^{23}\ \text{fótons/mol})\ (3{,}37 \times 10^{-19}\ \text{J/fóton}) = 2{,}03 \times 10^{5}\ \text{J/mol}$$

Essa é a ordem de grandeza de entalpias de reações (Seção 5.4), de forma que a radiação pode romper ligações químicas, produzindo as chamadas *reações fotoquímicas*.

PRATIQUE

(a) Um laser emite luz com freqüência de $4,69 \times 10^{14}\ s^{-1}$. Qual é a energia da radiação desse laser? **(b)** Se o laser emite uma explosão ou pulso de energia contendo $5,0 \times 10^{17}$ fótons de radiação, qual é a energia total desse pulso? **(c)** Se o laser emite $1,3 \times 10^{-2}$ J de energia durante um pulso, quantos fótons são emitidos durante o pulso?

Respostas: **(a)** $3,11 \times 10^{-19}$ J; **(b)** 0,16 J; **(c)** $4,2 \times 10^{16}$ fótons.

FILME
Testes de chama para metais

Figura 6.8 Niels Bohr (à direita) com Albert Einstein. Bohr (1885–1962) fez importantes contribuições para a teoria quântica. De 1911 a 1913 estudou na Inglaterra, trabalhando primeiro com J. J. Thomson, na Universidade de Cambridge, e mais tarde com Ernest Rutherford, na Universidade de Manchester. Publicou sua teoria quântica do átomo em 1914 e recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1922.

A idéia de que a energia da luz depende de sua freqüência ajuda-nos a entender os diversos efeitos que os diferentes tipos de radiação eletromagnética causam à matéria. Por exemplo, altas freqüências (comprimento de onda curto) de raios X (Figura 6.4) fazem com que os fótons desse tipo tenham alta energia, suficiente para causar danos aos tecidos e até mesmo câncer. Portanto, normalmente são colocados avisos perto de equipamentos de raios X advertindo-nos da radiação de alta energia.

Apesar de a teoria de luz de Einstein explicar o efeito fotoelétrico e muitas outras observações, ela apresentou uma situação embaraçosa. A luz é uma onda ou ela compõe-se de partículas? O fato é que ela possui propriedades de ambos. Comporta-se macroscopicamente como uma onda, mas consiste em um conjunto de fótons. Quando examinamos o fenômeno em nível atômico, observamos suas propriedades de partículas. É como se passássemos da descrição de uma praia inteira para começar a examinar os grãos de areia dos quais a praia é constituída.

6.3 Espectros de linhas e o modelo de Bohr

Os trabalhos de Planck e Einstein abriram caminho para a compreensão de como os elétrons são distribuídos nos átomos. Em 1913 o físico dinamarquês Niels Bohr (Figura 6.8) propôs uma explicação teórica dos espectros de linhas, outro fenômeno que intrigava os cientistas no século XIX. Vamos a princípio examinar esse fenômeno e, em seguida, estudar como Bohr usou as idéias de Planck e Einstein.

Espectros de linhas

Figura 6.9 Um feixe de laser refletido a partir da superfície de um disco de CD. Aparelhos de CD e similares usam um pequeno feixe de laser para ler a informação no disco.

Uma fonte específica de energia radiante pode emitir um comprimento de onda único, como na luz de um laser (Figura 6.9). A radiação composta por um único comprimento de onda é chamada *monocromática*. Entretanto, a maioria das radiações comuns, incluindo lâmpadas incandescentes e estrelas, produz radiação contendo muitos comprimentos de onda diferentes. Quando a radiação de fontes como essas é separada em seus diferentes comprimentos de onda componentes, um **espectro** é produzido. A Figura 6.10 mostra como um prisma dispersa a luz de uma lâmpada incandescente. O espectro produzido constitui-se de uma faixa contínua de cores: o violeta funde-se ao azul; o azul, ao verde, e assim por diante, sem nenhum ponto branco. Esse arco-íris, contendo luz de todos os comprimentos de onda, é chamado **espectro contínuo**. O exemplo mais comum de um espectro contínuo é o arco-íris produzido pela dispersão da luz do sol através dos pingos de chuva ou neblina.

Nem todas as fontes de radiação produzem um espectro contínuo. Quando diferentes gases são colocados sob pressão em um tubo e uma alta voltagem é aplicada, os gases emitem diferentes cores de luz (Figura 6.11). A luz emitida pelo gás neônio é a familiar incandescência vermelhado-alaranjada de muitos letreiros luminosos, enquanto o vapor de sódio emite a luz característica de algumas luzes de rua modernas. Quando a luz vinda de tais tubos passa através de um prisma, apenas linhas de poucos comprimentos de onda estão presentes nos espectros resultantes, como mostrado na Figura 6.12. As linhas coloridas são separadas por regiões pretas, que correspondem a comprimentos de onda ausentes na luz. Um espectro contendo apenas radiações de comprimentos de onda específicos é chamado **espectro de linhas**.

Figura 6.10 Um espectro visível contínuo é produzido quando um feixe estreito de luz branca atravessa um prisma. A luz branca poderia ser a luz do sol ou a luz de uma lâmpada incandescente.

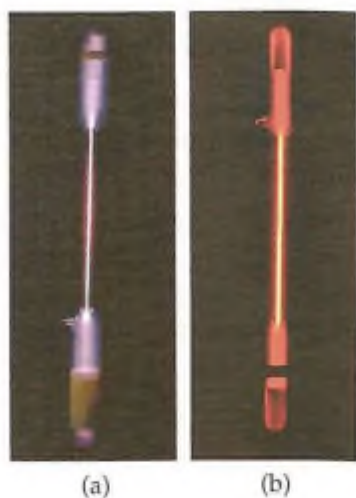



Figura 6.11 Gases diferentes emitem luz de cores características diferentes a partir da excitação com uma descarga elétrica: (a) hidrogênio; (b) neônio.

Quando os cientistas detectaram pela primeira vez o espectro de linhas do hidrogênio na metade do século XIX, ficaram fascinados pela sua simplicidade. Em 1885 um professor suíço chamado Johann Balmer observou que os comprimentos de onda das quatro linhas do hidrogênio mostrado na Figura 6.12 encaixa de maneira intrigante em uma fórmula simples. Descobriu-se que linhas adicionais ocorriam nas regiões do ultravioleta e do infravermelho.

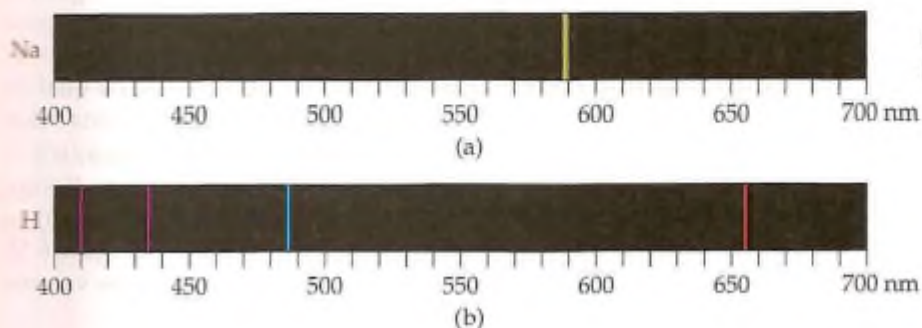



Figura 6.12 O espectro de linhas de (a) NaI; (b) H.

Rapidamente a equação de Balmer foi estendida para uma equação mais geral, chamada *equação de Rydberg*, que permitiu calcular os comprimentos de onda de todas as linhas espectrais do hidrogênio:

$$\frac{1}{\lambda} = (R_H)\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad [6.4]$$

Nessa fórmula, λ é o comprimento de onda de uma linha espectral, R_H é a *constante de Rydberg* ($1{,}096776 \times 10^7$ m^{-1}) e n_1 e n_2 são números inteiros e positivos, sendo n_2 é maior que n_1. Como a extraordinária simplicidade dessa equação poderia ser explicada? Passaram-se mais 30 anos para que essa pergunta fosse respondida, como veremos na próxima seção.

O modelo de Bohr

Depois que Rutherford descobriu a natureza nuclear do átomo (Seção 2.2), os cientistas pensavam no átomo como um 'sistema solar microscópico' no qual os elétrons descreviam uma órbita ao redor do núcleo. Para explicar o espectro de linhas do hidrogênio, Bohr começou supondo que os elétrons moviam-se em órbitas circulares ao redor do núcleo. Entretanto, de acordo com a física clássica, uma partícula carregada (como um elétron) que se move em uma trajetória circular perderia energia continuamente pela emissão de radiação eletromagnética. À medida que o elétron perde energia, ele deve mover-se em forma de espiral em direção ao núcleo. Bohr abordou esse problema quase da mesma forma que Planck tinha abordado o problema da natureza da radiação emitida por objetos quentes: Assumindo que as leis predominantes da física eram inadequadas para descrever todos os aspectos dos átomos. Além disso, ele adotou a idéia de Planck de que as energias eram quantizadas.

Bohr baseou seu modelo em três postulados:

1. Somente órbitas de certos raios, correspondendo a certas energias definidas, são permitidas para os elétrons em um átomo.
2. Um elétron em certa órbita permitida tem certa energia específica e está em um estado de energia 'permitido'. Um elétron em estado de energia permitido não irradiará energia e, portanto, não se moverá em forma de espiral em direção ao núcleo.
3. A energia só é emitida ou absorvida por um elétron quando ele muda de um estado de energia permitido para outro. Essa energia é emitida ou absorvida como fóton, $E = h\nu$.

Figura 6.13 Níveis de energia no átomo de hidrogênio a partir do modelo de Bohr. As setas referem-se às transições do elétron de um estado de energia permitido para outro. Os estados mostrados são aqueles para os quais $n = 1$ a $n = 6$, e o estado para $n = \infty$, para o qual a energia, E, é igual a zero.

Os estados de energia do átomo de hidrogênio

Começando com seus três postulados e usando as equações clássicas de movimento e para interação entre cargas elétricas, Bohr calculou as energias correspondentes a cada órbita permitida. Essas energias encaixavam-se na seguinte fórmula:

$$E = (-2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J})\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad [6.5]$$

O número inteiro n, que pode assumir valores de 1 a infinito, é chamado *número quântico*. Cada órbita corresponde a um valor diferente de n e o raio da órbita aumenta à medida que n aumenta. Dessa forma, a primeira órbita permitida (a órbita mais próxima ao núcleo) tem $n = 1$, a próxima órbita permitida (a segunda mais próxima do núcleo) tem $n = 2$, e assim por diante.

As energias do elétron de um átomo de hidrogênio dadas pela Equação 6.5 são negativas para todos os valores de n. Quanto mais baixa (mais negativa) for a energia, mais estável será o átomo. A energia é mais baixa (mais negativa) para $n = 1$. À medida que n aumenta, a energia torna-se sucessivamente menos negativa e aumenta. Podemos comparar essa situação a uma escada na qual os degraus são numerados da base para cima. Quanto mais alto uma pessoa subir (maior o valor de n), maior a energia. O estado de energia mais baixa ($n = 1$, analogamente ao degrau da base) é chamado **estado fundamental** do átomo. Quando o elétron está em uma órbita de energia mais alta (menos negativa) — $n = 2$ ou mais alta — diz-se que o átomo está em **estado excitado**. A Figura 6.13 mostra a energia do elétron em um átomo de hidrogênio para vários valores de n.

O que acontece ao raio da órbita e à energia na medida em que n se torna infinitamente grande? O raio aumenta com n^2. Prontamente atingimos um ponto no qual o elétron está completamente separado de seu núcleo. Quando $n = \infty$, a energia é zero.

$$E = (-2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J})\left(\frac{1}{n^2}\right) = 0$$

Portanto, o estado no qual o elétron é removido do núcleo é o estado de referência, ou energia zero, do átomo de hidrogênio. Esse estado de energia zero é mais alto em energia que os estados com energias negativas.

No seu terceiro postulado, Bohr supôs que o elétron poderia 'pular' de um estado de energia permitido para outro, absorvendo ou emitindo fótons cuja energia radiante corresponda exatamente à diferença entre os dois estados. Um elétron deve absorver energia para que ele mude para um estado de mais alta energia (um estado com um valor mais alto de n). De maneira contrária, a energia radiante é emitida quando o elétron pula para um estado de energia mais baixa (um estado com menor valor de n). Assim, se o elétron pula de um estado inicial, com energia E_i para um estado final, com energia E_f, a variação de energia é dada pela seguinte relação:

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{\text{fóton}} = h\nu \qquad [6.6]$$

Portanto, o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio afirma que apenas freqüências específicas de luz que satisfazem a Equação 6.6 podem ser absorvidas ou emitidas pelo átomo.

Substituindo a expressão de energia da Equação 6.5 na Equação 6.6 e recalculando $\nu = c/\lambda$, temos:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (-2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J})\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad [6.7]$$

Nessa equação, n_i e n_f são os números quânticos principais dos estados inicial e final do átomo, respectivamente. Se n_f é menor que n_i, o elétron move-se para mais perto do núcleo e ΔE é um número negativo, indicando que o átomo libera energia. Por exemplo, se o elétron move-se de $n_i = 3$ para $n_f = 1$, temos:

$$\Delta E = (-2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J})\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = (-2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J})\left(\frac{8}{9}\right) = -1{,}94 \times 10^{-18}\,\text{J}$$

Sabendo a energia para o fóton emitido, podemos calcular sua freqüência ou seu comprimento de onda. Para o comprimento de onda, temos:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\,\text{J s})(3{,}00 \times 10^{8}\,\text{m/s})}{1{,}94 \times 10^{-18}\,\text{J}} = 1{,}03 \times 10^{-7}\,\text{m}$$

Não incluímos o sinal negativo da energia nesse cálculo porque o comprimento de onda e a freqüência são sempre fornecidos como grandezas positivas. O sentido do fluxo de energia é indicado quando se diz que o fóton de comprimento de onda $1{,}03 \times 10^{-7}$ m foi *emitido*.

Se resolvermos a Equação 6.7 para $1/\lambda$ e excluirmos o sinal negativo, teremos que essa equação derivada da teoria de Bohr corresponde à equação de Rydberg, Equação 6.4, obtida com dados experimentais:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J}}{hc}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

De fato, a combinação das constantes, $(2{,}18 \times 10^{-18}\,\text{J})/hc$ é igual à constante de Rydberg, R_H, para três algarismos significativos, $1{,}10 \times 10^{7}\,\text{m}^{-1}$. Portanto, a existência de linhas espectrais pode ser atribuída aos pulos quantizados de elétrons entre os níveis de energia.

COMO FAZER 6.4

Usando a Figura 6.13, determine qual das seguintes transições eletrônicas produz a linha espectral de comprimento de onda mais longo: $n = 2$ para $n = 1$, $n = 3$ para $n = 2$ ou $n = 4$ para $n = 3$.

Solução O comprimento de onda aumenta à medida que a freqüência diminui ($\lambda = c/v$). Naturalmente o comprimento de onda mais longo estará associado à menor freqüência. De acordo com a equação de Planck, $E = hv$, a freqüência mais baixa está associada à energia mais baixa. Na Figura 6.13, a linha mais curta representa a menor variação de energia. Portanto, a transição $n = 4$ para $n = 3$ produz a linha de comprimento de onda mais longa (freqüência mais baixa).

PRATIQUE

Indique se cada uma das seguintes transições eletrônicas emite energia ou necessita de absorção de energia: **(a)** $n = 3$ para $n = 1$; **(b)** $n = 2$ para $n = 4$.

Respostas: **(a)** emite energia; **(b)** necessita de absorção de energia.

Limitações do modelo de Bohr

Enquanto o modelo de Bohr oferece uma explicação para o espectro de linhas do átomo de hidrogênio, ele não pode explicar o espectro de outros átomos, a não ser de uma maneira muito incipiente. Além disso, existe um problema em descrever um elétron meramente como uma partícula circulando ao redor do núcleo. Como vimos na Seção 6.4, o elétron exibe propriedades de ondas, fato que nosso modelo de estrutura eletrônica deve contemplar. O modelo de Bohr é apenas um importante passo em direção ao desenvolvimento de um modelo mais abrangente. O mais importante sobre a teoria de Bohr é que ela apresenta duas idéias principais que também são incorporadas por nosso modelo atual: (1) os elétrons existem apenas em níveis de energia distintos, que são descritos pelos números quânticos. (2) A energia está envolvida na movimentação de um elétron de um nível para outro. Além disso, parte do vocabulário associado com o novo modelo remonta ao modelo de Bohr. Por exemplo, ainda usamos a idéia de estados fundamentais e excitados para descrever as estruturas eletrônicas dos átomos.

6.4 Comportamento ondulatório da matéria

Nos anos posteriores ao desenvolvimento do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, a natureza dual da energia radiante tornou-se um conceito familiar. Dependendo das circunstâncias experimentais, a radiação parece ter um caráter ondulatório ou de partícula (fóton). Louis De Broglie (1892–1987), quando trabalhava em sua tese de doutoramento em física na Sorbonne, em Paris, corajosamente ampliou essa idéia. Se a energia radiante pudesse se comportar, sob condições apropriadas, como um feixe de partículas, a matéria, sob condições apropriadas, poderia possivelmente mostrar propriedades de uma onda? Suponha que o elétron girando em órbitas ao redor de um átomo de hidrogênio fosse visto como uma onda, com um comprimento de onda característico. De Broglie sugeriu que o elétron, em seu movimento ao redor do núcleo, tinha associado a ele um comprimento de onda particular. Ele propôs que o comprimento de onda característico do elétron ou qualquer outra partícula depende de sua massa, m, e de sua velocidade, v.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad [6.8]$$

(h é a constante de Planck.) A grandeza mv para qualquer objeto é chamada seu **momento**. De Broglie usou o termo **ondas de matéria** para descrever as características ondulatórias das partículas materiais.

Como a hipótese de De Broglie é aplicável a toda matéria, qualquer objeto de massa m e velocidade v daria origem a uma onda de matéria característica. Entretanto, a Equação 6.8 indica que o comprimento de onda associado a um objeto de tamanho comum, como uma bola de golfe, é tão minúsculo que estará fora da faixa de qualquer observação possível. Esse não é o caso de um elétron porque sua massa é muito pequena, como veremos em "Como fazer 6.5".

COMO FAZER 6.5

Qual é o comprimento de onda de um elétron com velocidade de $5{,}97 \times 10^6$ m/s? (A massa do elétron é $9{,}11 \times 10^{-28}$ g.)

Solução

Análise: dadas a massa, m, e a velocidade, v, do elétron, devemos calcular seu comprimento de onda de De Broglie, λ.

Planejamento: o comprimento de onda de uma partícula em movimento é dado pela Equação 6.8; o λ é calculado simplesmente pela substituição das grandezas conhecidas, h, m e v. Entretanto, ao fazer isso devemos prestar atenção nas unidades.

Resolução: usando o valor da constante de Planck, $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J s e lembrando que 1 J = 1 kg m^2/s^2, temos:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$= \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J s})}{(9{,}11 \times 10^{-28}\ \text{g})(5{,}97 \times 10^{6}\ \text{m/s})}\left(\frac{1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2}{1\ \text{J}}\right)\left(\frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}}\right)$$

$$= 1{,}22 \times 10^{-10}\ \text{m} = 0{,}122\ \text{nm}$$

Comentário: comparando esses valores com os comprimentos de onda de radiações eletromagnéticas mostrados na Figura 6.4, observamos que o comprimento de onda desse elétron é aproximadamente o mesmo do comprimento de onda dos raios X.

PRATIQUE

Calcule a velocidade de um nêutron cujo comprimento de onda de De Broglie é 500 pm. A massa de um nêutron é dada na tabela que consta no encarte deste livro.

Resposta: $7{,}92 \times 10^2$ m/s

Poucos anos após De Broglie publicar sua teoria, as propriedades ondulatórias do elétron foram demonstradas experimentalmente. Os elétrons eram difratados pelos cristais, do mesmo modo que os raios X sofriam difração. Assim, um fluxo de elétrons em movimento exibe os mesmos tipos de comportamento ondulatório que a radiação eletromagnética.

A técnica de difração de elétrons tem se desenvolvido enormemente. No microscópio eletrônico as características ondulatórias do elétron são usadas para obter fotos de objetos minúsculos. Esse microscópio é uma importante ferramenta para estudar os fenômenos superficiais com ampliações muito grandes. A Figura 6.14 é uma fotografia de uma imagem de microscópio eletrônico, demonstrando que partículas minúsculas de matéria podem se comportar como ondas.

O princípio da incerteza

A descoberta das propriedades ondulatórias da matéria levantou algumas questões novas e interessantes sobre a física clássica. Considere, por exemplo, uma bola descendo uma rampa. Usando a física clássica, podemos calcular sua posição, direção de movimento e velocidade a qualquer momento, com grande exatidão. Podemos fazer o mesmo para um elétron que exibe propriedades ondulatórias? Uma onda estende-se no espaço e sua localização não é definida de maneira precisa. Dessa forma, podemos antecipar que é impossível determinar exatamente onde um elétron está localizado em um tempo determinado.

Figura 6.14 Imagem de microscopia eletrônica, em cores realçadas, de vírus da imunodeficiência humana (HIV) com ampliação de 240 mil. Em um microscópio eletrônico, o comportamento ondulatório de um feixe de elétrons é utilizado do mesmo modo que um microscópio convencional usa o comportamento ondulatório de um feixe de luz.

O físico alemão Werner Heisenberg (Figura 6.15) concluiu que a natureza dual da matéria coloca uma limitação fundamental em como podemos determinar precisamente a posição e o momento de qualquer objeto. A limitação torna-se importante apenas quando trabalhamos com matéria em nível subatômico (isto é, com massas tão pequenas quanto a de um elétron). O princípio de Heisenberg é chamado de **princípio da incerteza**. Quando aplicado aos elétrons em um átomo, esse princípio afirma que é inerentemente impossível para nós saber de maneira simultânea tanto o exato momento do elétron quanto sua posição específica no espaço.

Heisenberg relacionou matematicamente a incerteza da posição (Δx) e o momento exatos (Δmv) para uma quantidade envolvendo a constante de Planck:

Figura 6.15 Werner Heisenberg (1901–1976). Durante seu estágio de pós-doutorado com Niels Bohr, Heisenberg formulou seu famoso princípio da incerteza. Aos 25 anos de idade, tornou-se o chefe da cadeira de física teórica na Universidade de Leipzig. Aos 32 anos, foi um dos mais jovens cientistas a receber o Prêmio Nobel.

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{4\pi} \qquad [6.9]$$

Um cálculo rápido ilustra as implicações dramáticas do princípio da incerteza. O elétron tem massa de $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg e move-se a uma velocidade média de aproximadamente 5×10^{6} m/s em um átomo de hidrogênio. Vamos supor que conhecemos a velocidade para uma incerteza de 1% (isto é, uma incerteza de $(0{,}01)(5 \times 10^{6}\ \text{m/s}) = 5 \times 10^{4}$ m/s) e que essa é a única fonte importante de incerteza no momento para que $\Delta mv = m\Delta v$. Podemos usar a Equação 6.9 para calcular a incerteza na posição do elétron:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J s})}{4\pi(9{,}11 \times 10^{-31}\ \text{kg})(5 \times 10^{4}\ \text{m/s})} = 1 \times 10^{-9}\ \text{m}$$

Uma vez que o diâmetro de um átomo de hidrogênio é apenas 2×10^{-10} m, a incerteza é muito maior do que o tamanho do átomo. Portanto, essencialmente, não temos idéia de onde o elétron está localizado no átomo. Por outro lado, se fôssemos repetir os cálculos com um objeto de massa ordinária, como uma bola de tênis, a incerteza seria tão pequena que isso não teria importância. Nesse caso, m é grande, e Δx está fora do domínio da medida, portanto sem conseqüência prática.

A hipótese de De Broglie e o princípio da incerteza de Heisenberg estabeleceram a base para uma nova teoria de estrutura atômica e mais largamente aplicável. Nessa nova abordagem, qualquer tentativa de definir precisamente a localização e o momento instantâneos do elétron é abandonada. A natureza ondulatória do elétron é reconhecida, e seu comportamento é descrito em termos apropriados para ondas. O resultado é um modelo que descreve precisamente a energia do elétron enquanto define sua localização em termos de probabilidades.

Uma olhar mais de perto — Medição e o princípio da incerteza

Sempre que qualquer medida é feita, existe alguma incerteza. A experiência com objetos de dimensões comuns, como bolas ou trens, ou equipamentos de laboratório, indica que a incerteza de uma medição pode ser diminuída com o uso de instrumentos mais precisos. De fato, podemos esperar que a incerteza na medida possa tornar-se indefinidamente pequena. No entanto, o princípio da incerteza afirma que há um limite real para a precisão das medições. Esse limite não é uma restrição à precisão com que os instrumentos podem ser feitos; mais propriamente, é inerente à natureza. Esse limite não tem conseqüências práticas quando lidamos com objetos de tamanho usual, mas suas implicações são enormes quando lidamos com partículas subatômicas, como os elétrons.

Para medir um objeto, devemos perturbá-lo, ao menos um pouco, com nosso aparelho de medição. Imagine o uso de uma lanterna para localizar uma grande bola de borracha em um quarto escuro. Você vê a bola quando a luz da lanterna pula da bola e bate em seus olhos. Quando um feixe de fótons colide com um objeto desse tamanho, ele não altera sua posição ou momento em nenhuma extensão prática. Imagine, no entanto, que você queira localizar um elétron de forma similar, fazendo a luz pular dele para um detector qualquer. Os objetos podem ser localizados a uma precisão que não é maior que o comprimento de onda da radiação usada. Assim, se desejamos uma medida precisa da posição de um elétron, devemos usar um comprimento de onda curto. Isso significa que fótons de alta energia devem ser empregados. Quanto mais energia os fótons têm, maior o momento que eles concedem ao elétron quando eles colidem, o que altera o movimento do elétron de forma imprevisível. A tentativa para se medir corretamente a posição do elétron introduz incertezas consideráveis em seu momento; o ato de medir a posição do elétron em um instante torna nosso conhecimento sobre sua futura posição impreciso.

Suponha, dessa forma, que utilizemos fótons de comprimento de onda longo. Uma vez que esses fótons têm energia mais baixa, a cinética do elétron não é tão primorosamente alterada durante a medição, mas sua posição será correspondentemente conhecida com menor precisão. Essa é a essência do princípio da incerteza: *há uma incerteza em saber se a posição ou o momento do elétron que não pode ser reduzido além de um certo nível mínimo*. Quanto mais corretamente um é conhecido, menos precisamente o outro o é. Apesar de não podermos nunca saber a posição e o momento exatos de um elétron, podemos falar sobre a probabilidade de ele estar em determinados lugares no espaço. Na Seção 6.5, introduzimos um modelo do átomo que fornece a probabilidade de encontrarmos elétrons de energias específicas em certas posições em átomos.

6.5 Mecânica quântica e os orbitais atômicos

Em 1926 o físico Austríaco Erwin Schrödinger (1887–1961) propôs uma equação, conhecida atualmente como equação de onda de Schrödinger, que incorpora tanto o comportamento ondulatório como o de partícula do elétron. Seu trabalho abriu uma nova maneira de lidar com partículas subatômicas conhecida como *mecânica quântica* ou *mecânica ondulatória*. A aplicação da equação de Schrödinger requer cálculos avançados, e não nos preocuparemos com os detalhes de sua abordagem. Entretanto, consideraremos qualitativamente os resultados que esse cientista obteve, porque eles nos fornecem uma maneira nova e poderosa de ver a estrutura eletrônica. Vamos começar examinando a estrutura eletrônica do átomo mais simples, o hidrogênio.

A resolução da equação de Schrödinger leva a uma série de funções matemáticas chamadas **funções de onda** que descrevem a questão ondulatória do elétron. Essas funções são geralmente representadas pelo símbolo ψ (a letra grega minúscula psi). Apesar de a função de onda em si não ter um significado físico direto, o quadrado da função de onda, ψ^2, fornece informações importantes sobre a localização de um elétron quando ele está em estado de energia permitido.

Para o átomo de hidrogênio, as energias permitidas são as mesmas previstas pelo modelo de Bohr. Contudo, o modelo de Bohr supõe que o elétron está em órbita circular com alguns raios específicos ao redor do núcleo. No modelo da mecânica quântica, a localização do elétron não pode ser descrita de maneira tão simples. De acordo com o princípio da incerteza, quando determinamos o momento do elétron com grande precisão, o conhecimento simultâneo de sua localização é muito incerto. Não podemos especificar a localização exata de um elétron individual ao redor do núcleo. Mais propriamente, devemos nos contentar com uma espécie de conhecimento estatístico. No modelo da mecânica quântica, por essa razão falamos da *probabilidade* de o elétron ser encontrado em certa região do espaço em determinado instante. Resulta que o quadrado da função de onda, ψ^2, em um ponto determinado do espaço representa a probabilidade de o elétron ser encontrado nessa posição. Por essa razão, ψ^2 é chamado **densidade de probabilidade**.

Uma maneira de representar a probabilidade de encontrar o elétron em várias regiões de um átomo é mostrada na Figura 6.16. Nessa figura a densidade de pontos representa a probabilidade de encontrar o elétron. As regiões com densidade alta de pontos correspondem a valores relativamente altos para ψ^2. A **densidade eletrônica** é outra maneira de expressar a probabilidade: as regiões onde existe alta probabilidade de encontrar o elétron são regiões de alta densidade eletrônica. Na Seção 6.6 falaremos mais sobre os modos de representar a densidade eletrônica.

Orbitais e números quânticos

A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio produz um conjunto de funções de onda e energias correspondentes. Essas funções de onda são chamadas **orbitais**. Cada orbital descreve uma distribuição específica de densidade eletrônica no espaço, como determinado pela probabilidade de densidade. Cada orbital, conseqüentemente, tem energia e forma características. Por exemplo, o orbital de mais baixa energia no átomo de hidrogênio tem energia de $-2{,}18 \times 10^{-18}$ J e o formato ilustrado na Figura 6.16. Observe que um *orbital* (modelo da mecânica quântica) não é o mesmo que *órbita* (modelo de Bohr). O modelo da mecânica quântica não se refere a órbitas porque o movimento do elétron em um átomo não pode ser medido ou localizado com precisão (princípio da incerteza de Heisenberg).

Figura 6.16 Distribuição da densidade eletrônica no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

O modelo de Bohr introduziu um único número quântico, n, para descrever certa órbita. O modelo da mecânica quântica usa três números quânticos, n, l e m_l, para descrever um orbital. Consideremos quais informações podemos obter a partir de cada um desses e como eles estão relacionados entre si.

1. O *número quântico principal*, n, pode ter valores positivos e inteiros de 1, 2, 3, e assim por diante. À medida que n aumenta, o orbital torna-se maior, e o elétron passa mais tempo mais distante do núcleo. Um aumento em n significa também que o elétron tem energia alta e, por isso, está menos fortemente preso ao núcleo. Para o átomo de hidrogênio, $E_n = -(2{,}18 \times 10^{-18}\ \text{J})(1/n^2)$, como também previsto pelo modelo de Bohr.
2. O segundo número quântico — o *número quântico azimutal*, l — pode ter valores inteiros de 0 a $n - 1$ para cada valor de n. Esse número quântico define o formato do orbital. (Consideraremos esses formatos na

Seção 6.6.) O valor de l para determinado orbital é normalmente assinalado pelas letras s, p, d e f[1], correspondendo aos valores de l de 0, 1, 2 e 3, respectivamente, como resumido aqui*.

Valor de l	0	1	2	3
Letra usada	s	p	d	f

3. *número quântico magnético, pode ter valores inteiros entre l e $-l$*, inclusive zero. Esse número quântico descreve a orientação do orbital no espaço, como abordaremos na Seção 6.6.

O conjunto de orbitais com o mesmo valor de n é chamado **nível eletrônico**. Por exemplo, todos os orbitais que têm $n = 3$ chamados terceiro nível. Além disso, o conjunto de orbitais que têm os mesmos valores de n e l é chamado **subnível**. Cada subnível é designado por um número (o valor de n) e uma letra (s, p, d ou f, correspondendo ao valor de l). Por exemplo, os orbitais que têm $n = 3$ e $l = 2$ são chamados orbitais $3d$ e estão no subnível $3d$.

TABELA 6.2 Relação entre os valores de n, l e m_l até $n = 4$

n	Valores possíveis de l	Designação do subnível	Valores possíveis de m_l	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	$1s$	0	1	1
2	0	$2s$	0	1	
	1	$2p$	1, 0, −1	3	4
3	0	$3s$	0	1	
	1	$3p$	1, 0, −1	3	
	2	$3d$	2, 1, 0, −1, −2	5	9
4	0	$4s$	0	1	
	1	$4p$	1, 0, −1	3	
	2	$4d$	2, 1, 0, −1, −2	5	
	3	$4f$	3, 2, 1, 0, −1, −2, −3	7	16

A Tabela 6.2 resume os possíveis valores dos números quânticos l e m_l para os valores de n até $n = 4$. As restrições aos possíveis valores dos números quânticos dão origem às seguintes observações mais importantes:

1. O nível com o número quântico principal n consistirá em exatamente n subníveis. Cada subnível corresponde a um valor permitido diferente de l de 1 a $n - 1$. Portanto, o primeiro nível ($n = 1$) consiste em apenas um subnível, o $1s$ ($l = 0$); o segundo nível ($n = 2$) consiste em dois subníveis, o $2s$ ($l = 0$) e o $2p$ ($l = 1$); o terceiro nível consiste em três subníveis, $3s$, $3p$ e $3d$, e assim por diante.
2. Cada subnível consiste em um número específico de orbitais. Cada orbital corresponde a diferentes valores permitidos de m_l. Para determinado valor de l, existem $2l + 1$ valores permitidos de m_l, variando de $-l$ a $+l$. Portanto, cada subnível s ($l = 0$) consiste de um orbital; cada subnível p ($l = 1$) consiste em três orbitais; cada subnível d ($l = 2$) consiste em cinco orbitais, e assim por diante.

3. O número total de orbitais em um subnível é n^2, onde n é o número quântico principal do nível. O número de orbitais resultantes para os subníveis — 1, 4, 9, 16 — está relacionado com um padrão observado na tabela periódica: vemos que o número de elementos em uma de suas linhas — 2, 8, 18 e 32 — é igual a duas vezes esses números. Discutiremos essa relação mais tarde na Seção 6.9.

A Figura 6.17 mostra as energias relativas dos orbitais do átomo de hidrogênio até $n = 3$. Cada quadrícula representa um orbital; os orbitais de mesmo subnível, como os do $2p$, estão agrupados juntos. Quando o elétron está em um orbital de energia mais baixa (o orbital $1s$), diz-se que o átomo de hidrogênio está no seu *estado fundamental*. Quando o elétron está em qualquer outro orbital, o átomo está em *estado excitado*. A temperaturas ordinárias prati-

---

1 As letras s, p, d e f vêm das palavras 'sharp' (estreita), principal, difusa e fundamental, que foram usadas para descrever certas características do espectro antes do desenvolvimento da mecânica quântica.

* Uma vez que l varia de 0 a $n - 1$ e n varia de 1 a infinito, l pode assumir valores superiores a 3. Nesse caso continuaremos usando letras para representar os subníveis, ou seja $l = 4$ (g), 5 (h) e assim por diante, em ordem alfabética (N. do T.).

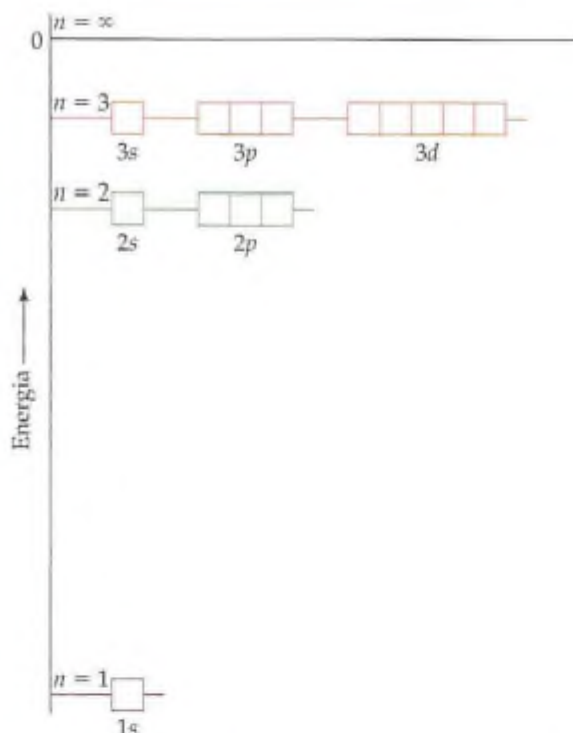



Figura 6.17 Níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio. Cada quadrícula representa um orbital. Observe que todos os orbitais com o mesmo valor para o número quântico principal, *n*, têm a mesma energia. Isso se aplica apenas a sistemas de um elétron.

camente todos os átomos de hidrogênio estão em seus estados fundamentais. O elétron pode ser excitado para um orbital de mais alta energia pela absorção de um fóton de energia apropriada.

COMO FAZER 6.6

(a) Sem consultar a Tabela 6.2, determine o número de subníveis no quarto nível, isto é, para $n = 4$. **(b)** Dê nome para cada um desses subníveis. **(c)** Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

Solução (a) Existem 4 subníveis no quarto nível, correspondendo a quatro valores de l (0, 1, 2 e 3).

(b) Esses subníveis são chamados 4*s*, 4*p*, 4*d* e 4*f*. O número dado na designação de um subnível é o número quântico principal, *n*; a letra seguinte designa o valor do número quântico azimutal, *l*.

(c) Existe um orbital 4*s* (quando $l = 0$, há apenas um valor possível para m_l: 0). Existem três orbitais 4*p* (quando $l = 1$ há três valores possíveis para m_l: 1, 0 e −1). Existem cinco orbitais 4*d* (quando $l = 2$, há quatro valores possíveis para m_l: 2, 1, 0, −1, −2). Existem sete orbitais 4*f* (quando $l = 3$, há sete valores possíveis para m_l: 3, 2, 1, 0, −1, −2, −3).

PRATIQUE

(a) Qual é a designação para o subnível $n = 5$ e $l = 1$? **(b)** Quantos orbitais existem nesse subnível? **(c)** Indique os valores de m_l para cada um desses orbitais.

Respostas: **(a)** 5*p*; **(b)** 3; **(c)** 1, 0, −1.

6.6 Representações de orbitais

Na discussão sobre orbitais enfatizamos até agora suas energias. No entanto a função de onda também fornece informações sobre a localização do elétron no espaço quando ele está em estado específico de energia permitido. Vamos examinar as maneiras pelas quais podemos visualizar os orbitais.

Orbitais *s*

O orbital de mais baixa energia, o 1*s*, é esférico, como mostrado na Figura 6.16. As figuras desse tipo, mostrando a densidade eletrônica, é um dos vários modos usados para auxílio na visualização dos orbitais. Essa figura indica que a probabilidade de encontrar o elétron diminui à medida que nos afastamos do núcleo em qualquer direção específica. Quando a função de probabilidade, ψ^2, para o orbital 1*s* é colocada em um gráfico como função

Figura 6.18 Distribuição de densidade eletrônica nos orbitais 1*s*, 2*s* e 3*s*. A parte inferior da figura mostra como a densidade eletrônica, representada por ψ^2, varia como função da distância *r* ao núcleo. Nos orbitais 2*s* e 3*s* a função de densidade eletrônica cai para zero a certas distâncias do núcleo. As superfícies ao redor do núcleo nas quais ψ^2 é zero são chamadas *nós*.

ANIMAÇÃO
Distribuição eletrônica radial

1*s*

2*s*

3*s*

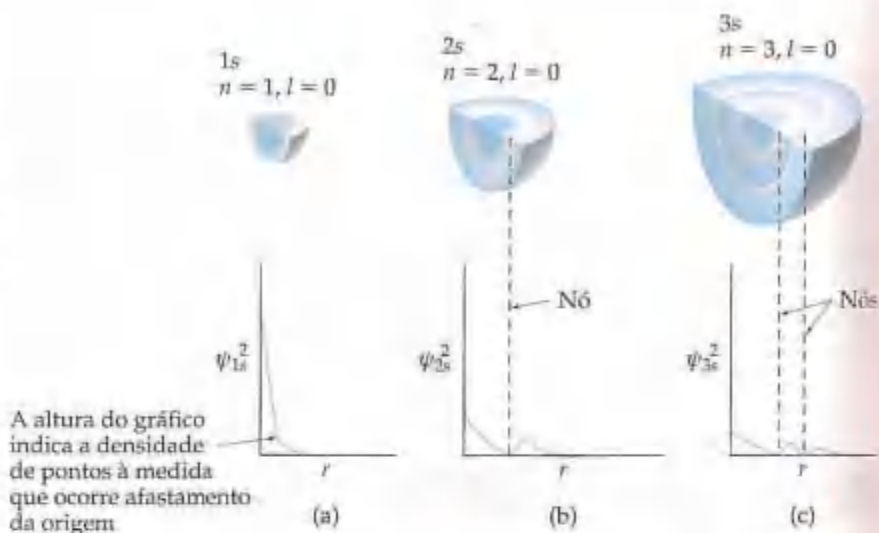



Figura 6.19 Representações de superfícies limite para os orbitais 1*s*, 2*s* e 3*s*. Os raios relativos das esferas correspondem à probabilidade de 90% de se encontrar o elétron dentro de cada esfera.

da distância a partir do núcleo, *r*, ela aproxima-se de zero rapidamente, como mostrado na Figura 6.18 (a). Esse efeito indica que o elétron, puxado em direção ao núcleo por forças eletrostáticas, é improvável de ser encontrado longe do núcleo.

Se considerarmos analogamente os orbitais 2*s* e 3*s* do hidrogênio, descobriremos que eles são também esfericamente simétricos. Na realidade, *todos* os orbitais *s* são esfericamente simétricos. A maneira pela qual a função de probabilidade, ψ^2, varia com *r* para os orbitais 2*s* e 3*s* é mostrada na Figura 6.18 (b) e (c). Observe que para o orbital 2*s*, ψ^2 vai para zero e depois aumenta de novo em valor antes de finalmente se aproximar de zero a um maior valor de *r*. As regiões intermediárias onde ψ^2 é zero são chamadas **nós**. O número de nós aumenta com a elevação do valor do número quântico principal, *n*. O orbital 3*s* possui dois nós, como ilustrado na Figura 6.18 (c). Observe também que à medida que *n* aumenta, é cada vez mais provável que o elétron seja encontrado distante do núcleo. Isto é, o tamanho do orbital aumenta com o aumento de *n*.

Um método muito utilizado para representar orbitais é mostrar uma superfície limite que inclui alguma porção substancial, digamos 90%, da densidade eletrônica total para o orbital. Para os orbitais *s*, essas representações de contorno são simplesmente esferas. As representações de superfície limite ou de contorno dos orbitais 1*s*, 2*s* e 3*s* estão mostradas na Figura 6.19. Elas têm o mesmo formato, mas diferem no tamanho. Apesar de os detalhes de como a densidade eletrônica varia dentro da superfície se perderem nessas representações, essa não é uma desvantagem séria. Para a maioria das abordagens qualitativas, as mais importantes características dos orbitais são os tamanhos relativos e os formatos. Essas características são adequadamente mostradas pelas representações de superfície limite.

Orbitais *p*

A distribuição da densidade eletrônica para um orbital 2*p* é mostrada na Figura 6.20 (a). Como podemos ver a partir dessa figura, a densidade eletrônica não está distribuída de forma esférica como em um orbital *s*. Em vez disso, a densidade eletrônica está concentrada em duas regiões em ambos os lados do núcleo, separadas por um nó no núcleo. Dizemos que esse orbital na forma de halteres tem dois *lóbulos*. É útil lembrar que não estamos fazendo afirmações de como o elétron está se movendo dentro do orbital; a Figura 6.20 (a) retrata a distribuição *média* da densidade eletrônica em um orbital 2*p*.

Cada nível começando com $n = 2$ tem três orbitais; portanto, existem três orbitais 2*p*, três orbitais 3*p*, e assim por diante. Os orbitais de determinado valor de *n* (isto é, de determinado subnível) têm o mesmo tamanho e forma, mas diferem entre eles na orientação espacial. Geralmente representamos os orbitais *p* desenhando o formato e a orientação de suas funções de onda, como mostrado na Figura 6.20 (b). É conveniente rotulá-los como

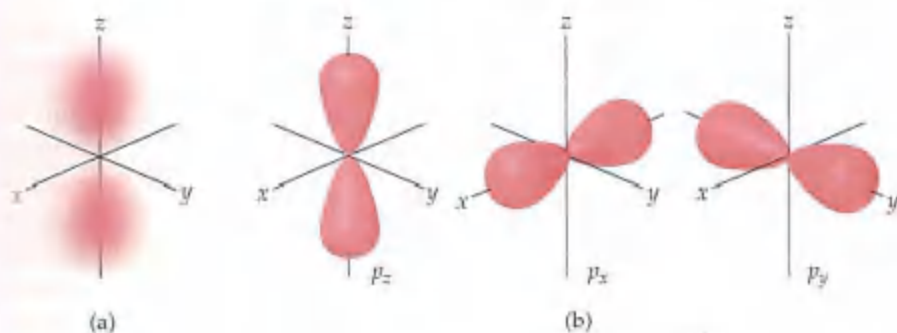



Figura 6.20 (a) Distribuição de densidade eletrônica de um orbital 2*p*. (b) Representações dos três orbitais *p*. Observe que o índice inferior nos símbolos dos orbitais indica o eixo ao longo do qual o orbital se encontra.

orbitais p_x, p_y e p_z. Os índices inferiores de letras indicam o eixo ao longo do qual o orbital está orientado.[2] Do mesmo modo que os orbitais *s*, os orbitais *p* aumentam de tamanho quando passamos de 2*p* para 3*p*, deste para 4*p*, e assim por diante.

Orbitais *d* e *f*

Quando *n* é igual ou maior que 3, encontramos os orbitais *d* (para o qual $l = 2$). Existem cinco orbitais 3*d*, cinco orbitais 4*d* etc. Os diferentes orbitais *d* em determinado nível têm diferentes formatos e orientações no espaço, como mostrado na Figura 6.21. Quatro das superfícies limite dos orbitais *d* têm formato de 'trevo de quatro folhas' e cada uma se encontra principalmente em um plano. Os d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} situam-se nos planos *xy*, *xz* e *yz*, respectivamente, como os lóbulos orientados entre os eixos. Os lóbulos do orbital $d_{x^2-y^2}$ também se situam no plano *xy*, mas os lóbulos localizam-se ao longo dos eixos *x* e *y*. O orbital d_{z^2} tem aspecto muito diferente dos outros quatro: dois lóbulos ao longo do eixo *z* e uma 'rosquinha' no plano *xy*. Mesmo que o orbital d_{z^2} pareça diferente, ele tem a mesma energia que os outros quatro orbitais *d*. As representações na Figura 6.21 são normalmente utilizadas independentemente do número quântico principal.

Quando *n* é maior ou igual a 4, existem sete orbitais *f* equivalentes (para os quais $l = 3$). As formas dos orbitais *f* são ainda mais complicadas do que as dos orbitais *d*. Não apresentaremos as formas dos orbitais *f*. Entretanto, como veremos na próxima seção, devemos estar informados sobre os orbitais *f* à medida que consideramos a estrutura eletrônica dos átomos da parte de baixo da tabela periódica.

Em muitos casos que serão apresentados posteriormente neste livro descobriremos que saber o número e a forma dos orbitais atômicos ajuda no entendimento da química em nível molecular. Dessa forma, você descobrirá que é útil memorizar os formatos dos orbitais mostrados nas figuras 6.19 a 6.21.

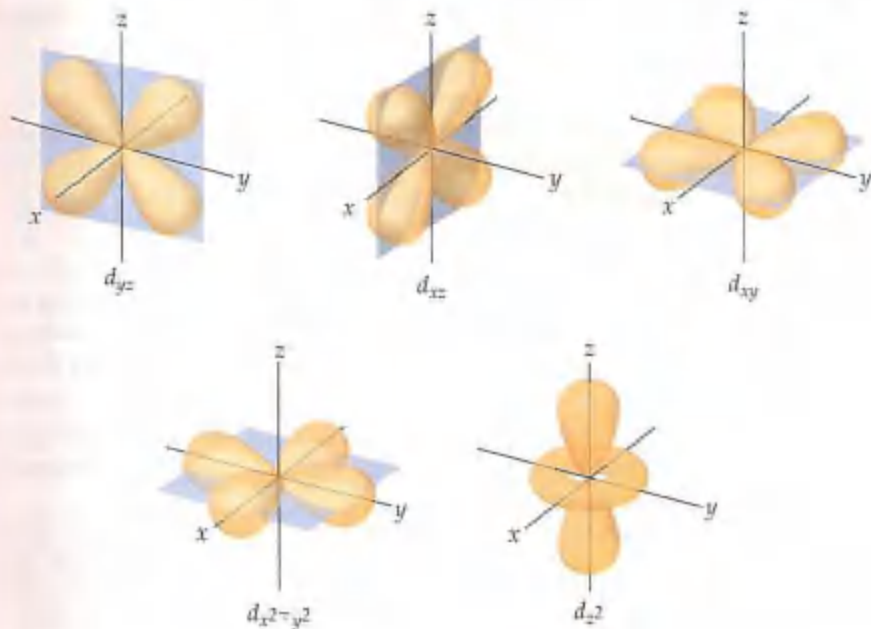



Figura 6.21 Representações dos cinco orbitais *d*.

2 Não podemos fazer uma simples correspondência entre os índices inferiores (*x*, *y* e *z*) e os valores permitidos de m_l (1, 0 e –1). Explicar o porquê estaria além dos objetivos deste livro, de caráter introdutório.

6.7 Átomos polieletrônicos

Um de nossos objetivos neste capítulo tem sido determinar as estruturas eletrônicas dos átomos. Até aqui temos visto que a mecânica quântica conduz a uma descrição muito elegante do átomo de hidrogênio. Entretanto, ele tem apenas um elétron. Como nossa descrição da estrutura eletrônica atômica mudaria quando considerássemos átomos com dois ou mais elétrons (um átomo *polieletrônico*)? Para descrever esses átomos, devemos considerar não apenas a natureza dos orbitais e suas energias, mas também como os elétrons ocupam os orbitais disponíveis.

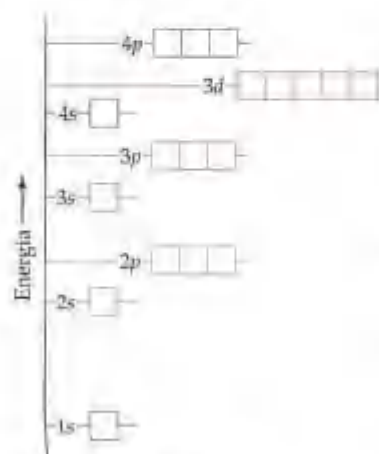



Figura 6.22 Disposição de níveis de energia do orbital em átomos polieletrônicos, até os orbitais 4*p*. Como na Figura 6.17, que mostra os níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio, cada quadrícula representa um orbital. Note que os orbitais em diferentes subníveis diferem em energia.

Orbitais e suas energias

O modelo da mecânica quântica não seria muito útil se não pudéssemos estender aos outros átomos o que aprendemos sobre hidrogênio. Felizmente, os orbitais atômicos em um átomo polieletrônico são semelhantes aos do átomo de hidrogênio. Podemos continuar, pois, designando os orbitais como 1s, $2p_x$ etc. Esses orbitais têm a mesma forma geral que os orbitais correspondentes do hidrogênio.

Apesar de as formas dos orbitais dos átomos polieletrônicos serem as mesmas daquelas para o hidrogênio, a presença de mais de um elétron muda bastante as energias dos orbitais. No hidrogênio a energia de um orbital depende apenas do seu número quântico principal, *n* (Figura 6.17); os subníveis 3*s*, 3*p* e 3*d*, por exemplo, têm todos a mesma energia. Em um átomo polieletrônico, entretanto, a repulsão elétron–elétron faz com que os diferentes subníveis estejam em diferentes níveis de energia, como mostrado na Figura 6.22. Por exemplo, o subnível 2*s* é mais baixo em energia que o subnível 2*p*. Para entender o porquê disso, temos de considerar as forças entre os elétrons e como estas são afetadas pelas formas dos orbitais. Por enquanto adiaremos essa análise até o Capítulo 7.

A idéia importante é esta: *em um átomo polieletrônico, para certo valor de n, a energia de um orbital aumenta com o aumento do valor de* l. Você pode ver isso ilustrado na Figura 6.22. Observe, por exemplo, que os orbitais com n = 3 aumentam sua energia na ordem $s < p < d$. A Figura 6.22 é um diagrama de níveis de energia *qualitativo*; as energias exatas e suas diferenças de espaçamento diferem de um átomo para outro. Observe que todos os orbitais de determinado subnível (como os orbitais 3*d*) ainda têm a mesma energia da mesma forma que no átomo de hidrogênio. Dizemos que os orbitais com a mesma energia são **degenerados**.

Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

Acabamos de ver que podemos usar orbitais semelhantes aos do hidrogênio para descrever átomos polieletrônicos. Entretanto, o que determina os orbitais nos quais os elétrons se situam? Isto é, como os elétrons de um átomo polieletrônico preenchem os orbitais disponíveis? Para responder a essa pergunta, devemos considerar uma propriedade adicional do elétron.

ATIVIDADE
Espectro de linhas do sódio

Quando os cientistas estudaram os espectros de linhas de átomos polieletrônicos mais detalhadamente, eles observaram uma característica muito intrigante: eram as linhas que originalmente eram tidas como únicas, na realidade pares pouco espaçados. Isso significava, essencialmente, que havia duas vezes mais níveis de energia do que se 'supunha'. Em 1925, os físicos holandeses George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit propuseram uma solução para esse dilema. Eles postularam que os elétrons tinham uma propriedade intrínseca, chamada spin eletrônico. O elétron aparentemente comportava-se como se fosse uma esfera minúscula rodando em torno de seu próprio eixo.

A essa altura provavelmente não é surpresa para você aprender que o spin eletrônico é quantizado. Essa observação levou à atribuição de um novo número quântico para o elétron, além dos *n*, *l* e m_l que já discutimos. Esse novo número quântico, o **número quântico magnético de spin**, é simbolizado por m_s (o índice inferior *s* significa *spin*). Apenas dois valores possíveis são permitidos para m_s, $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, que foi primeiro interpretado como indicador dos dois sentidos opostos nos quais o elétron pode girar. Uma carga giratória produz um campo magnético. Os

dois sentidos opostos de rotação produzem campos magnéticos diretamente opostos, como mostrado na Figura 6.23.[3] Esses dois campos magnéticos opostos levam à separação das linhas espectrais em pares muito próximos.

O spin eletrônico é crucial para o entendimento das estruturas eletrônicas dos átomos. Em 1925, o físico austríaco Wolfgang Pauli (1900–1958) descobriu o princípio que governa a distribuição dos elétrons em átomos polieletrônicos. O **princípio da exclusão de Pauli** afirma que *dois elétrons em um átomo não podem ter o conjunto de quatro números quânticos n, l, m_l e m_s iguais*. Para um dado orbital (1s, $2p_z$ etc.), os valores de n, l e m são fixos. Se quisermos colocar mais de um elétron em um orbital *e* satisfazer o princípio da exclusão de Pauli, nossa única escolha é assinalar diferentes valores de m_s para os elétrons. Como existem apenas dois desses valores, concluímos que *um orbital pode receber o máximo de dois elétrons, e eles devem ter spins opostos*. Essa restrição permite-nos relacionar os elétrons em um átomo, dando seus números quânticos e definindo a região no espaço onde cada elétron é mais provável de ser encontrado. Ela fornece também o segredo para um dos grandes problemas da química — entender a estrutura dos elementos da tabela periódica. Abordaremos essas questões nas duas próximas seções.

Figura 6.23 O elétron se comporta como se estivesse girando em volta de um eixo através de seu centro, dessa forma gerando um campo magnético cuja direção depende do sentido da rotação. As duas direções para o campo magnético correspondem aos dois valores possíveis para o número quântico de spin, m_s.

Uma olhar mais de perto Evidência experimental do spin eletrônico

Mesmo antes de o spin eletrônico ser proposto, havia evidências experimentais de que os elétrons tinham uma propriedade adicional que necessitava explicações. Em 1921, Otto Stern e Walter Gerlach obtiveram sucesso ao separar um feixe de átomos neutros em dois grupos, passando-os através de um campo magnético não-homogêneo. Seu experimento está esboçado na Figura 6.24. Suponhamos que eles usaram um feixe de átomos de hidrogênio (na realidade, eles utilizaram átomos de prata, que contêm somente um elétron desemparelhado). Normalmente esperaríamos que átomos neutros não fossem afetados por um campo magnético. No entanto, o campo magnético que surge a partir do spin do elétron interage com o campo do magneto, desviando o átomo de seu caminho retilíneo. Como mostrado na Figura 6.24, o campo magnético separa o feixe em dois, sugerindo que há dois (e somente dois) valores equivalentes para o campo magnético do próprio elétron. O experimento Stern–Gerlach pôde ser prontamente interpretado quando se percebeu que existem exatamente dois valores para o spin eletrônico. Esses valores produzirão campos magnéticos iguais que são opostos em direção.

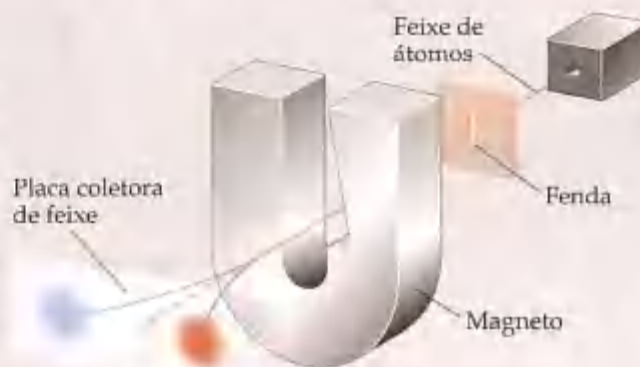



Figura 6.24 Ilustração do experimento Stern–Gerlach. Átomos nos quais o número quântico de spin eletrônico (m_s) dos elétrons desemparelhados é $+\frac{1}{2}$ são desviados em um sentido, e aqueles nos quais m_s é $-\frac{1}{2}$, no outro.

6.8 Configurações eletrônicas

Munidos do conhecimento das energias relativas dos orbitais e do princípio da exclusão de Pauli, estamos agora em uma posição para abordar a distribuição dos elétrons nos átomos. A maneira na qual os elétrons são distribuídos entre os vários orbitais de um átomo é chamada **configuração eletrônica**. A mais estável configuração eletrônica, ou estado fundamental, de um átomo é aquela na qual os elétrons estão nos estados mais baixos possíveis de energia. Se não existissem restrições nos possíveis valores para os números quânticos dos elétrons, todos os elétrons se aglomerariam no orbital 1*s* porque é o mais baixo em energia (Figura 6.22). Entretanto, o princípio da exclusão de Pauli nos diz que pode haver no máximo dois elétrons em um único orbital. Assim, *os orbitais são preenchidos*

[3] Como discutimos anteriormente, o elétron tem propriedades tanto de partícula como ondulatórias. Assim, a figura de um elétron como esfera carregada em rotação é, especificamente falando, apenas uma representação útil pelas figuras que nos ajudam a entender os dois sentidos do campo magnético que um elétron possui.

em ordem crescente de energia, com não mais que dois elétrons por orbital. Por exemplo, considere o átomo de lítio, que tem três elétrons. (Lembre-se de que o número de elétrons em um átomo neutro é igual ao seu número atômico.) O orbital 1s pode acomodar dois elétrons. O terceiro elétron vai para o próximo orbital de mais baixa energia, o 2s.

A química e a vida Spin nuclear e imagem de ressonância magnética

Um grande desafio para o diagnóstico médico é ver o interior do corpo humano a partir do exterior. Até recentemente, isso era alcançado primariamente pelo uso de raios X para se obter a imagem dos ossos, músculos e órgãos humanos. No entanto, existem várias desvantagens no uso de raios X para imagens com fim de utilização médica. Primeiro, raios X não fornecem imagens bem determinadas de estruturas fisiológicas sobrepostas. Além disso, uma vez que o tecido doente ou danificado freqüentemente produz a mesma imagem que um tecido sadio, os raios X quase sempre falham na detecção de doenças ou ferimentos. Finalmente, os raios X são radiação de alta energia que podem causar danos fisiológicos, mesmo que em pequenas doses.

Nos anos 80 uma nova técnica chamada *imagem por ressonância magnética* (IRM) alcançou o primeiro plano no cenário da tecnologia de imagem para utilização médica. A base da IRM é um fenômeno chamado ressonância magnética nuclear (RMN), que foi descoberta em meados dos anos 40. Atualmente, a RMN tornou-se um dos métodos espectroscópicos mais importantes usados na química. É baseada na observação de que, como os elétrons, os núcleos de muitos elementos possuem um spin intrínseco. Como o spin eletrônico, o spin nuclear é quantizado. Por exemplo, o núcleo de ^{1}H (um próton) tem dois possíveis números quânticos de spin nuclear magnético, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. O núcleo do hidrogênio é o mais comumente estudado por RMN.

Um núcleo de hidrogênio girando atua como um pequeno ímã. Na ausência de efeitos externos, os dois estados de spin têm a mesma energia. No entanto, quando os núcleos são colocados em um campo magnético externo, eles podem se alinhar paralela ou contrariamente (antiparalelo) ao campo, dependendo de seus spins. O alinhamento paralelo é mais baixo em energia do que o antiparalelo por uma certa quantidade, ΔE (Figura 6.25). Se os núcleos são irradiados com fótons com energia igual a ΔE, o spin dos núcleos pode ser 'movido', isto é, excitado do alinhamento paralelo para o antiparalelo. A detecção do movimento de núcleos entre os dois estados de spin leva a um espectro de RMN. A radiação utilizada em um experimento de RMN está na faixa radiofreqüencial de, normalmente, 100 a 500 MHz.

Uma vez que o hidrogênio é um importante constituinte dos fluidos aquosos do corpo e do tecido gorduroso, o núcleo do hidrogênio é o mais conveniente para o estudo através de IRM. No IRM, o corpo de uma pessoa é colocado em um forte campo magnético. Com a irradiação no corpo de pulsos de radiação de radiofreqüência e utilizando sofisticadas técnicas de detecção, o tecido pode ser visto em imagens em profundidades específicas dentro do corpo, fornecendo imagens com nível de detalhes espetacular (Figura 6.26). A habilidade para fornecer amostras em diferentes profundidades permite aos médicos construir uma imagem tridimensional do corpo.

A IRM não tem nenhuma das desvantagens dos raios X. Tecidos doentes aparecem de forma bem diferente do tecido sadio; a determinação de estruturas superpostas em diferentes profundidades no corpo é muito mais fácil, e a radiação de radiofreqüência não é prejudicial a humanos nas dosagens utilizadas. A maior desvantagem do IRM é o custo: a utilização de um aparelho novo de IRM para aplicações clínicas está na faixa de mais de 1,5 milhão de dólares.

Energia
N S N S
Nenhum campo magnético externo
ΔE
N Antiparalelos
N Paralelo
Campo magnético externo

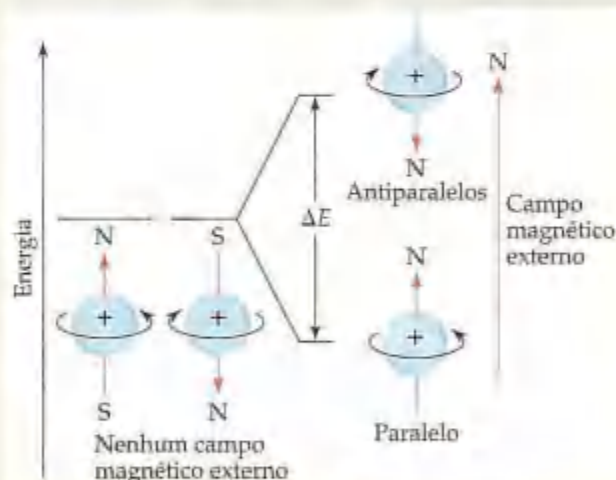
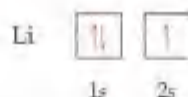



Figura 6.25 Como o spin eletrônico, o spin nuclear cria um pequeno campo magnético e tem dois valores permitidos; na ausência de um campo magnético externo (esquerda), os dois estados de spin têm a mesma energia. Se um campo magnético externo é aplicado (à direita), o alinhamento paralelo do campo magnético nuclear é mais baixo em energia do que o alinhamento antiparalelo. A diferença de energia, ΔE, está na porção de radiofreqüência do espectro eletromagnético.

Figura 6.26 Imagem de IRM de uma cabeça humana, mostrando as estruturas de um cérebro normal, canais respiratórios e tecidos faciais.

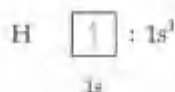
Podemos resumir qualquer configuração eletrônica escrevendo o símbolo para cada subnível ocupado e adicionando um índice superior para *indicar* o número de elétrons em cada subnível. Por exemplo, para o lítio escrevemos $1s^2 2s^1$ (lê-se '1*s* dois, 2*s* um'). Podemos também mostrar a distribuição dos elétrons como

Li [↑↓] [↑]
1*s* 2*s*

Nesse tipo de representação, que chamaremos *configuração de quadrículas*, cada orbital é representado por uma quadrícula e cada elétron, por uma meia-seta. Uma meia-seta apontando para cima (↑) representa um elétron com número quântico magnético de spin positivo ($m_s = +\frac{1}{2}$) e a meia-seta apontando para baixo (↓) representa um elétron com número quântico magnético de spin negativo ($m_s = -\frac{1}{2}$). Essa representação por figuras do spin do elétron é bastante conveniente. De fato, químicos e físicos geralmente se referem aos elétrons como 'spin para cima' e 'spin para baixo' em vez de especificar o valor de m_s.

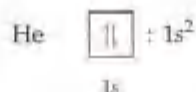
Dizemos que os elétrons que possuem spins contrários são *emparelhados* quando estão em um mesmo orbital (↑↓). Um *elétron desemparelhado* não está acompanhado por um companheiro de spin contrário. No átomo de lítio os dois elétrons no orbital 1s estão emparelhados, e o elétron no orbital 2*s* está desemparelhado.

Regra de Hund

Considere agora como as configurações eletrônicas dos elementos variam à medida que passamos de um elemento para outro ao longo da tabela periódica. O hidrogênio tem um elétron, que ocupa o orbital 1s em seu estado fundamental.

H [↑] : $1s^1$
1*s*

Aqui, a escolha de um elétron de spin $+\frac{1}{2}$ é arbitrária; poderíamos igualmente mostrar o estado fundamental com um elétron de spin $-\frac{1}{2}$ no orbital *1s*. Entretanto, é habitual mostrar os elétrons desemparelhados com seus spins para cima.

O próximo elemento, o hélio, tem dois elétrons. Uma vez que dois elétrons com spins contrários podem ocupar um orbital, ambos os elétrons do hélio estão em um orbital *1s*.

He [↑↓] : $1s^2$
1*s*

Os dois elétrons presentes no hélio completam o primeiro nível. Essa distribuição representa uma configuração muito estável, como é evidenciado pela inatividade química do hélio.

As configurações eletrônicas do lítio e de vários elementos posteriores a ele na tabela periódica são mostradas na Tabela 6.3. Para o terceiro elétron do lítio, a mudança no número quântico principal representa um salto largo na energia e um salto correspondente na distância média do elétron ao núcleo. Ela representa o início de um novo nível de elétrons. Como podemos observar pelo exame da tabela periódica, o lítio começa um novo período da tabela periódica. Ele é o primeiro membro dos metais alcalinos (grupo 1A).

ATIVIDADE
Configurações eletrônicas

O elemento posterior ao lítio é o berílio; sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2$ (Tabela 6.3). O boro, número atômico 5, tem configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$. O quinto elétron deve ser colocado em um orbital 2*p* porque o orbital 2*s* está preenchido. Como todos os três orbitais 2*p* estão com energias iguais, não importa qual orbital 2*p* é ocupado.

Com o próximo elemento, o carbono, deparamos com uma situação nova. Sabemos que o sexto elétron tem de ir para um orbital 2*p*. Entretanto, esse novo elétron vai para o orbital 2*p*, que já tem um elétron, ou para um dos outros? Essa pergunta é respondida pela **regra de Hund**, que afirma que *para orbitais degenerados, a menor energia será obtida quando o número de elétrons com o mesmo spin for maximizado*. Isso significa que os elétrons ocuparão individualmente os orbitais até a máxima extensão possível, com o mesmo número quântico magnético de spin. Diz-se que os elétrons distribuídos dessa forma têm *spins paralelos*. Portanto, para um átomo de carbono atingir sua energia mais baixa, os dois elétrons 2*p* terão o mesmo spin. Para que isso aconteça, os elétrons devem estar em orbitais 2*p* dife-

rentes, como mostrado na Tabela 6.3. Assim, um átomo de carbono em seu estado fundamental tem dois elétrons desemparelhados. Da mesma forma, para o nitrogênio em seu estado fundamental, a regra de Hund requer que os três elétrons $2p$ ocupem individualmente cada um dos três orbitais $2p$. Essa é a única maneira com a qual todos os três elétrons terão o mesmo spin. Para o oxigênio e o flúor, colocamos quatro e cinco elétrons, respectivamente, nos orbitais $2p$. Para conseguir isso, emparelhamos os elétrons nos orbitais $2p$, como veremos em "Como fazer 6.7".

TABELA 6.3 Configurações eletrônicas de vários elementos mais leves

Elemento	Total de elétrons	Configuração de quadrículas						Configuração eletrônica
		1s	2s	2p			3s	
Li	3	↑↓	↑					$1s^2 2s^1$
Be	4	↑↓	↑↓					$1s^2 2s^2$
B	5	↑↓	↑↓	↑				$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	↑↓	↑↓	↑	↑			$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^3$
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

A regra de Hund é baseada em parte no fato de que os elétrons se repelem. Ocupando orbitais diferentes, os elétrons permanecem tão afastados quanto possível um do outro, assim minimizando as repulsões elétron–elétron.

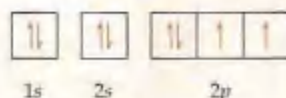
COMO FAZER 6.7

Faça a configuração de quadrículas para o oxigênio, número atômico 8. Quantos elétrons desemparelhados o átomo de oxigênio possui?

Solução

Análise e Planejamento: uma vez que o oxigênio tem número atômico 8, o átomo tem 8 elétrons. A Figura 6.22 mostra a ordem dos orbitais. Os elétrons (representados por setas) são colocados nos orbitais (representados por quadrículas), começando com o orbital $1s$ de mais baixa energia. Cada orbital pode comportar um máximo de dois elétrons (o princípio da exclusão de Pauli). Como os orbitais $2p$ são degenerados, colocamos um elétron em cada um desses orbitais (spins para cima) antes de emparelhar qualquer elétron (regra de Hund).

Resolução: dois pares de elétrons vão para os orbitais $1s$ e $2s$ com seus spins emparelhados. Com isso sobram quatro elétrons para os três orbitais degenerados $2p$. Seguindo a regra de Hund, colocamos um elétron em cada orbital $2p$ até todos os três terem um cada. O quarto elétron é emparelhado com um dos três que já estão em um orbital $2p$, de tal modo que a representação seja:

1s	2s	2p		
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

A configuração eletrônica correspondente é escrita $1s^2 2s^2 2p^4$. O átomo tem dois elétrons desemparelhados.

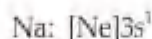
PRATIQUE

(a) Escreva a configuração eletrônica do fósforo, elemento 15. **(b)** Quantos elétrons desemparelhados um átomo de fósforo possui?

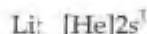
Respostas: **(a)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; **(b)** três.

Configurações eletrônicas condensadas

O preenchimento do subnível $2p$ está completo no neônio (Tabela 6.3), que tem configuração estável com oito elétrons (*um octeto*) em nível mais externo. O próximo elemento, o sódio, número atômico 11, marca o início de um novo período da tabela periódica. O sódio tem um único elétron $3s$ além da configuração estável do neônio. Podemos abreviar a configuração eletrônica do sódio como a seguir:

$$\text{Na: [Ne]}3s^1$$

O símbolo [Ne] representa a configuração eletrônica dos dez elétrons do neônio, $1s^2 2s^2 2p^6$. Escrever a configuração eletrônica dessa maneira ajuda a focalizar a atenção nos elétrons mais externos do átomo. Eles são os principais responsáveis pelo comportamento químico de um elemento.

Ao escrever a *configuração eletrônica condensada* de um elemento, a configuração eletrônica do gás nobre de menor número atômico mais próximo é representada por seu símbolo químico entre colchetes. Por exemplo, podemos escrever a configuração eletrônica do lítio como:

$$\text{Li: [He]}2s^1$$

Referimo-nos aos elétrons representados pelo símbolo de um gás nobre como o cerne de gás nobre de um átomo. Mais habitualmente, esses níveis mais internos são chamados meramente **elétrons internos**. Os elétrons listados depois do cerne de gás nobre são chamados elétrons mais externos, ou **elétrons de valência**.

Comparando a configuração eletrônica do lítio com a do sódio, podemos estimar por que esses dois elementos são tão quimicamente similares: eles têm o mesmo tipo de configuração eletrônica mais externa. De fato, todos os membros do grupo dos metais alcalinos (1A) têm um único elétron s além da configuração do gás nobre.

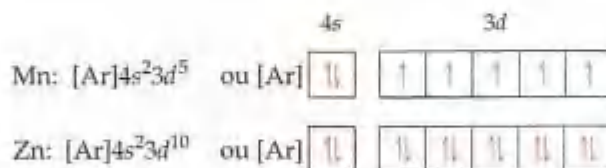
Metais de transição

O elemento gás nobre argônio marca o final do período iniciado pelo sódio. A configuração do argônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. O próximo elemento após o argônio na tabela periódica é o potássio (K), número atômico 19. Em todas as suas propriedades químicas, o potássio é claramente um membro do grupo dos metais alcalinos. Os fatos experimentais sobre as propriedades do potássio não deixam dúvidas de que o elétron mais externo desse elemento ocupa um orbital s. Mas isso significa que o elétron de mais alta energia não foi para um orbital $3d$, como esperaríamos que fosse. Aqui a ordem dos níveis de energia é tal que o orbital $4s$ é mais baixo em energia do que o $3d$ (Figura 6.22). Naturalmente, a configuração condensada do potássio é:

$$\text{K: [Ar]}4s^1$$

Após o preenchimento completo do orbital $4s$ (isso ocorre no átomo de cálcio), o próximo conjunto de orbitais equivalentes a serem preenchidos é o $3d$. (Você descobrirá que é útil, à medida que prosseguirmos, recorrer com freqüência à tabela periódica que se encontra no encarte deste livro.) Começando com o escândio e estendendo até o zinco, os elétrons são adicionados aos cinco orbitais $3d$ até que eles estejam completamente preenchidos. O quarto período da tabela periódica tem dez elementos a mais que os dois anteriores. Esses dez elementos são conhecidos como **elementos de transição**, ou **metais de transição**. Observe a posição deles na tabela periódica.

De acordo com a regra de Hund, os elétrons são adicionados individualmente aos orbitais $3d$ até que os cinco orbitais tenham um elétron cada. Os elétrons adicionais são colocados nos orbitais $3d$ com spins emparelhados até que o nível esteja completamente preenchido. As representações de configurações eletrônicas condensadas e configurações de quadrículas correspondente de dois elementos de transição são como seguem:

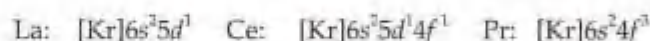
		$4s$	$3d$				
Mn: [Ar]$4s^2 3d^5$	ou [Ar]	⇅	↑	↑	↑	↑	↑
Zn: [Ar]$4s^2 3d^{10}$	ou [Ar]	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅	⇅

Após a série de transição $3d$ estar completa, os orbitais $4p$ começam a ser ocupados até que o octeto dos elétrons externos ($4s^2 4p^6$) seja atingido no criptônio (Kr), número atômico 36, outro gás nobre. Recorra outra vez à tabela periódica na contracapa. Observe que o período é em todos os aspectos semelhante ao anterior, exceto quanto ao valor de n, que é maior em 1.

Lantanídeos e actinídeos

O sexto período da tabela periódica começa de maneira similar ao anterior: um elétron no orbital 6*s* do césio (Cs) e dois elétrons no orbital 6*s* do bário (Ba). Observe, entretanto, que a tabela periódica tem uma quebra, e o conjunto subseqüente de elementos (elementos 57–70) é colocado abaixo da parte principal da tabela. É o local em que começamos a encontrar um novo conjunto de orbitais, os 4*f*.

Existem sete orbitais degenerados 4*f*, correspondendo aos sete valores permitidos de m_l, variando de 3 a –3. Assim, são necessários 14 elétrons para preencher completamente os orbitais 4*f*. Os 14 elementos 4*f* são conhecidos como **lantanídeos** (ou terras raras). Os lantanídeos são colocados abaixo dos outros elementos para evitar seja feita uma tabela injustificavelmente extensa. As propriedades dos lantanídeos são todas bastante similares e eles são encontrados juntos na natureza. Por muitos anos era virtualmente impossível separá-los.

Em virtude de as energias dos orbitais 4*f* e 5*d* serem muito próximas, as configurações eletrônicas de alguns lantanídeos envolvem elétrons 5*d*. Por exemplo, o elemento lântano (La), cério (Ce) e praseodímio (Pr) têm as seguintes configurações:

$$\text{La: } [\text{Kr}]6s^2 5d^1 \quad \text{Ce: } [\text{Kr}]6s^2 5d^1 4f^1 \quad \text{Pr: } [\text{Kr}]6s^2 4f^3$$

La, que tem um único elétron 5*d*, é algumas vezes colocado abaixo do ítrio (Y) como o primeiro membro da terceira série dos elementos de transição, e Ce, como o primeiro membro dos lantanídeos. Entretanto, baseado em sua química, La pode ser considerado o primeiro elemento na série dos lantanídeos. Distribuídos dessa forma, existem aparentemente menos exceções ao preenchimento regular dos orbitais 4*f* entre os membros posteriores da série.

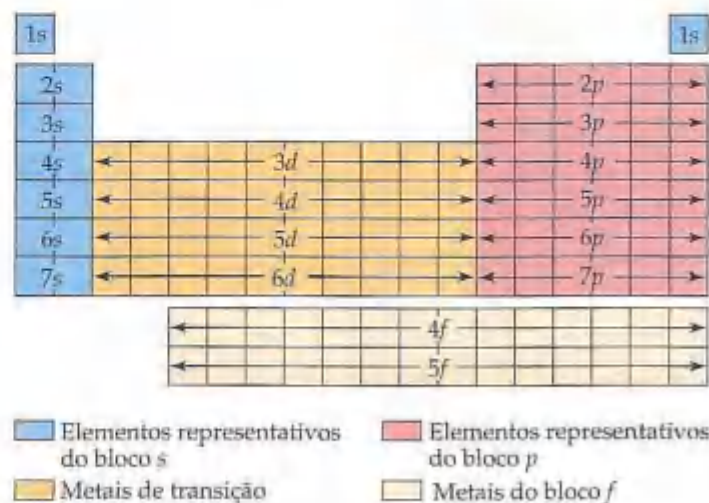
Depois da série dos lantanídeos, a terceira série dos elementos de transição é completada pelo preenchimento dos orbitais 5*d*, seguido pelo preenchimento dos orbitais 6*p*. Isso nos trás ao radônio (Rn), o mais pesado dos gases nobres conhecidos. O último período da tabela periódica começa com o preenchimento do orbital 7*s*. Os **actinídeos**, dos quais o urânio (U, elemento 92) e o plutônio (Pu, elemento 94) são os mais conhecidos, são então constituídos pelo preenchimento dos orbitais 5*f*. Os actinídeos são radioativos, e a maioria deles não é encontrada na natureza.

TABELA 6.4 Configurações eletrônicas dos elementos do grupo 2A e 3A

Grupo 2A	
Be	$[\text{He}]2s^2$
Mg	$[\text{Ne}]3s^2$
Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
Sr	$[\text{Kr}]5s^2$
Ba	$[\text{Xe}]6s^2$
Ra	$[\text{Rn}]7s^2$
Grupo 3A	
B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$
Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$
Ga	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$
In	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^1$
Tl	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$

6.9 Configurações eletrônicas e a tabela periódica

O levantamento um tanto breve das configurações eletrônicas dos elementos nos levou até a tabela periódica. Vimos que as configurações eletrônicas dos elementos estão relacionadas com a respectiva localização na tabela periódica. A tabela periódica é estruturada de forma que os elementos com o mesmo padrão de configurações eletrônicas de níveis mais externos (valência) estejam distribuídos em colunas. Por exemplo, as configurações eletrônicas para os elementos nos grupos 2A e 3A são dadas na Tabela 6.4.

Figura 6.27 Diagrama de bloco da tabela periódica mostrando a disposição dos elementos de acordo com o tipo de orbital sendo preenchido pelos elétrons.

Vemos que todos os elementos da 2A têm configuração mais externa ns^2, enquanto os elementos da 3A têm configurações ns^2np^1.

Anteriormente, na Tabela 6.2, dissemos que o número total de orbitais em cada nível era igual a n^2: 1, 4, 9 ou 16. Como cada orbital pode comportar dois elétrons, cada nível pode acomodar até $2n^2$ elétrons: 2, 8, 18 ou 32. A estrutura da tabela periódica reflete essa estrutura de orbital. O primeiro período pode comportar dois elementos, o segundo e o terceiro períodos têm oito elementos, o quarto e quinto, 18, e o sexto período tem 32 elementos (incluindo os lantanídeos). Alguns dos números se repetem porque atingimos o final de um período da tabela periódica antes de preencher completamente um nível. Por exemplo, o terceiro período tem oito elementos, o que corresponde a preencher os orbitais 3*s* e 3*p*. Os orbitais restantes do terceiro nível, os 3*d*, não começam a ser preenchidos até o quarto período da tabela periódica (e depois do orbital 4*s* estar preenchido). Da mesma forma, os orbitais 4*d* não começam a ser preenchidos até o quinto período da tabela, e os 4*f* não começam a ser preenchidos até o sexto período.

Todas essas observações são evidentes na estrutura da tabela periódica. Por essa razão, enfatizamos que *a tabela periódica é seu guia para a ordem na qual os orbitais são preenchidos*. Você pode facilmente escrever a configuração eletrônica de um elemento com base em sua localização na tabela periódica. O padrão está resumido na Figura 6.27. Observe que os elementos podem ser agrupados pelos *tipos* de orbital dentro dos quais os elétrons são colocados. À esquerda estão *duas* colunas de elementos. Esses elementos, conhecidos como metais alcalinos (grupo 1A) e metais alcalinos terrosos (grupo 2A), são aqueles nos quais os orbitais *s* do nível mais externo são preenchidos. À direita está um bloco de seis colunas. Esses são os elementos nos quais os orbitais *p* mais externos são preenchidos. Os blocos *s* e *p* da tabela periódica contêm os **elementos representativos** (ou **grupo principal**). No meio da tabela está um bloco de *dez* colunas que contém os metais de transição. Esses são os elementos nos quais os orbitais *d* são preenchidos. Abaixo da parte principal da tabela estão dois períodos contendo 14 colunas. Esses elementos são normalmente chamados **metais do bloco *f*** porque são aqueles nos quais os orbitais *f* são preenchidos. Lembre-se de que os números 2, 6, 10 e 14 são exatamente o número de elétrons que podem preencher os subníveis *s*, *p*, *d* e *f*, respectivamente. Lembre-se também de que o subnível 1*s* é o primeiro subnível *s*, o 2*p* é o primeiro subnível *p*, o 3*d* é o primeiro subnível *d* e o 4*f*, o primeiro subnível *f*.

COMO FAZER 6.8

Qual é a configuração eletrônica característica do nível mais externo dos elementos do grupo 7A, os halogênios?

Solução

Análise e Planejamento: primeiro localizamos os halogênios na tabela periódica, escrevemos as configurações eletrônicas para os dois primeiros elementos e, a seguir, determinamos a similaridade geral entre eles.

Resolução: o primeiro membro do grupo dos halogênios é o flúor, número atômico 9. A forma abreviada da configuração eletrônica para o flúor é F: $[He]2s^22p^5$

Igualmente, a forma abreviada da configuração eletrônica para o cloro, o segundo halogênio, é Cl: $[Ne]3s^23p^5$

A partir desses dois exemplos, vemos que a configuração eletrônica característica do nível mais externo de um halogênio é ns^2np^5, onde n varia de 2 no caso do flúor até 6 no caso do astatínio.

PRATIQUE

Qual família de elementos é caracterizada por ter uma configuração ns^2np^2 para o nível mais externo?

Resposta: grupo 4A.

COMO FAZER 6.9

(a) Escreva a configuração eletrônica completa para o bismuto, elemento número 83. **(b)** Escreva a configuração eletrônica condensada para esse elemento, mostrando o cerne de gás nobre apropriado. **(c)** Quantos elétrons desemparelhados o átomo de bismuto possui?

Solução **(a)** Escrevemos a configuração completa simplesmente passando pela tabela periódica um período de cada vez e escrevendo a ocupação dos orbitais correspondente a cada período (recorra à Figura 6.27).

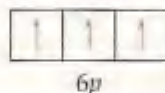
Primeiro período	$1s^2$
Segundo período	$2s^22p^6$
Terceiro período	$3s^23p^6$
Quarto período	$4s^23d^{10}4p^6$
Quinto período	$5s^24d^{10}5p^6$
Sexto período	$6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
Total:	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$

Observe que 3 é o menor valor possível que *n* pode ter para um orbital *d* e que 4 é o menor valor possível de *n* para um orbital *f*.

A soma dos números dos índices superiores deve ser igual ao número atômico do bismuto, 83. Os elétrons podem ser listados, como mostrado aqui, em ordem crescente do número quântico principal. Entretanto, é igualmente correto relacionar os orbitais em uma configuração eletrônica na ordem na qual eles foram interpretados a partir da tabela periódica: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}6p^3$.

(b) Podemos usar a tabela periódica para escrever a configuração eletrônica condensada de um elemento. Primeiro localizamos o elemento de interesse (nesse caso o elemento 83) e, então, movemos para trás até o primeiro gás nobre que é encontrado (nesse caso Xe, elemento 54). Assim o cerne de gás nobre é [Xe]. Os elétrons mais externos são interpretados a partir da tabela periódica como anteriormente. Passando do Xe para o Cs, elemento 55, nos encontramos no sexto período. Movendo através desse período até o Bi nos dá os elétrons mais externos. Assim a configuração eletrônica abreviada é a seguinte: $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$.

(c) Podemos ver a partir da configuração abreviada que o único subnível parcialmente preenchido é o $6p$. A representação de configuração de quadrículas para esse subnível é como segue:

$6p$

De acordo com a regra de Hund, os três elétrons $6p$ ocupam individualmente três orbitais $6p$, como seus spins paralelos. Dessa forma, existem três elétrons desemparelhados em cada átomo de bismuto.

PRATIQUE

Use a tabela periódica para escrever as configurações condensadas para os seguintes átomos: **(a)** Co (número atômico 27); **(b)** Te (número atômico 52).

Respostas: **(a)** $[Ar]4s^23d^7$ ou $[Ar]3d^74s^2$; **(b)** $[Kr]5s^24d^{10}5p^4$ ou $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$

A Figura 6.28 fornece a configuração eletrônica do estado fundamental do nível mais externo dos elementos. É possível usar essa figura para conferir suas respostas à medida que você pratica escrevendo as configurações eletrônicas. Escrevemos essas configurações com os orbitais em ordem crescente de número quântico principal. Como vimos no "Como fazer 6.9", os orbitais podem também ser relacionados em ordem de preenchimento, como eles seriam interpretados a partir da tabela periódica.

Configurações eletrônicas anômalas

Se você fizer uma inspeção cuidadosa na Figura 6.28, verá que as configurações eletrônicas de determinados elementos parecem violar as regras que acabamos de abordar. Por exemplo, a configuração eletrônica do cromo é $[Ar]3d^54s^1$ em vez de $[Ar]3d^44s^2$, como esperaríamos. Analogamente, a configuração do cobre é $[Ar]3d^{10}4s^1$ em vez de $[Ar]3d^94s^2$. Esse comportamento anômalo é basicamente uma conseqüência da proximidade entre as energias dos orbitais $3d$ e $4s$. Ela ocorre freqüentemente quando existem elétrons suficientes para fazer com que orbitais degenerados tornem-se parcialmente preenchidos (como no cromo) ou totalmente preenchidos (como no cobre). Existem poucos casos similares entre os metais de transição mais pesados (aqueles com orbitais $4d$ ou $5d$ parcialmente preenchidos) e entre os metais do bloco *f*. Apesar de esses pequenos desvios da expectativa serem interessantes, eles não têm grande relevância química.

Cerne	1A 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
	1 **H** $1s^1$																	2 **He** $1s^2$
[He]	3 **Li** $2s^1$	4 **Be** $2s^2$											5 **B** $2s^22p^1$	6 **C** $2s^22p^2$	7 **N** $2s^22p^3$	8 **O** $2s^22p^4$	9 **F** $2s^22p^5$	10 **Ne** $2s^22p^6$
[Ne]	11 **Na** $3s^1$	12 **Mg** $3s^2$											13 **Al** $3s^23p^1$	14 **Si** $3s^23p^2$	15 **P** $3s^23p^3$	16 **S** $3s^23p^4$	17 **Cl** $3s^23p^5$	18 **Ar** $3s^23p^6$
[Ar]	19 **K** $4s^1$	20 **Ca** $4s^2$	21 **Sc** $3d^14s^2$	22 **Ti** $3d^24s^2$	23 **V** $3d^34s^2$	24 **Cr** $3d^54s^1$	25 **Mn** $3d^54s^2$	26 **Fe** $3d^64s^2$	27 **Co** $3d^74s^2$	28 **Ni** $3d^84s^2$	29 **Cu** $3d^{10}4s^1$	30 **Zn** $3d^{10}4s^2$	31 **Ga** $3d^{10}4s^24p^1$	32 **Ge** $3d^{10}4s^24p^2$	33 **As** $3d^{10}4s^24p^3$	34 **Se** $3d^{10}4s^24p^4$	35 **Br** $3d^{10}4s^24p^5$	36 **Kr** $3d^{10}4s^24p^6$
[Kr]	37 **Rb** $5s^1$	38 **Sr** $5s^2$	39 **Y** $4d^15s^2$	40 **Zr** $4d^25s^2$	41 **Nb** $4d^35s^2$	42 **Mo** $4d^55s^1$	43 **Tc** $4d^55s^2$	44 **Ru** $4d^75s^1$	45 **Rh** $4d^85s^1$	46 **Pd** $4d^{10}$	47 **Ag** $4d^{10}5s^1$	48 **Cd** $4d^{10}5s^2$	49 **In** $4d^{10}5s^25p^1$	50 **Sn** $4d^{10}5s^25p^2$	51 **Sb** $4d^{10}5s^25p^3$	52 **Te** $4d^{10}5s^25p^4$	53 **I** $4d^{10}5s^25p^5$	54 **Xe** $4d^{10}5s^25p^6$
[Xe]	55 **Cs** $6s^1$	56 **Ba** $6s^2$	71 **Lu** $4f^{14}5d^16s^2$	72 **Hf** $4f^{14}5d^26s^2$	73 **Ta** $4f^{14}5d^36s^2$	74 **W** $4f^{14}5d^46s^2$	75 **Re** $4f^{14}5d^56s^2$	76 **Os** $4f^{14}5d^66s^2$	77 **Ir** $4f^{14}5d^76s^2$	78 **Pt** $4f^{14}5d^96s^1$	79 **Au** $4f^{14}5d^{10}6s^1$	80 **Hg** $4f^{14}5d^{10}6s^2$	81 **Tl** $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	82 **Pb** $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	83 **Bi** $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	84 **Po** $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	85 **At** $4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	86 **Rn** $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
[Rn]	87 **Fr** $7s^1$	88 **Ra** $7s^2$	103 **Lr** $5f^{14}6d^17s^2$	104 **Rf** $5f^{14}6d^27s^2$	105 **Db** $5f^{14}6d^37s^2$	106 **Sg** $5f^{14}6d^47s^2$	107 **Bh** $5f^{14}6d^57s^2$	108 **Hs** $5f^{14}6d^67s^2$	109 **Mt** $5f^{14}6d^77s^2$	110	111	112		114		116		

Cerne	Série														
[Xe]	Série dos lantanídeos	57 **La** $5d^16s^2$	58 **Ce** $4f^15d^16s^2$	59 **Pr** $4f^36s^2$	60 **Nd** $4f^46s^2$	61 **Pm** $4f^56s^2$	62 **Sm** $4f^66s^2$	63 **Eu** $4f^76s^2$	64 **Gd** $4f^75d^16s^2$	65 **Tb** $4f^96s^2$	66 **Dy** $4f^{10}6s^2$	67 **Ho** $4f^{11}6s^2$	68 **Er** $4f^{12}6s^2$	69 **Tm** $4f^{13}6s^2$	70 **Yb** $4f^{14}6s^2$
[Rn]	Série dos actinídeos	89 **Ac** $6d^17s^2$	90 **Th** $6d^27s^2$	91 **Pa** $5f^26d^17s^2$	92 **U** $5f^36d^17s^2$	93 **Np** $5f^46d^17s^2$	94 **Pu** $5f^67s^2$	95 **Am** $5f^77s^2$	96 **Cm** $5f^76d^17s^2$	97 **Bk** $5f^97s^2$	98 **Cf** $5f^{10}7s^2$	99 **Es** $5f^{11}7s^2$	100 **Fm** $5f^{12}7s^2$	101 **Md** $5f^{13}7s^2$	102 **No** $5f^{14}7s^2$

Metais | Metalóides | Não-metais

Figura 6.28 Configurações eletrônicas dos níveis mais externos no estado fundamental

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O boro de número atômico 5, ocorre na natureza como dois isótopos, ^{10}B e ^{11}B, com abundâncias de 19,9% e 80,1%, respectivamente. **(a)** Qual a diferença entre os dois isótopos? As configurações eletrônicas do ^{10}B e do ^{11}B são diferentes? **(b)** Desenhe a representação pela configuração de quadrículas completa para um átomo de ^{11}B. Quais são os elétrons de valência (os envolvidos nas reações químicas)? **(c)** Indique três diferenças principais entre os elétrons 1*s* e 2*s* do boro. **(d)** O boro elementar reage com o flúor para formar BF_3, um gás. Escreva a equação química balanceada para a reação do boro sólido com o gás flúor. **(e)** O ΔH°_f para $BF_3(g)$ é –1.135,6 kJ mol^{-1}. Calcule a variação de entalpia padrão na reação do boro com o flúor. **(f)** Quando o BCl_3, também um gás à temperatura ambiente, entra em contato com água reage formando ácido clorídrico e ácido bórico, H_3BO_3, um ácido muito fraco em água. Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para essa reação.

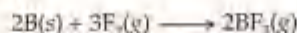
Solução **(a)** Os dois nuclídeos de boro diferem no número de nêutrons no núcleo. (Seções 2.3 e 2.4) Cada um dos nuclídeos contém cinco prótons, mas ^{10}B contém cinco nêutrons, enquanto ^{11}B contém seis. Os dois isótopos do boro têm configurações eletrônicas idênticas, $1s^22s^22p^1$, uma vez que cada um tem cinco elétrons.

(b) A configuração de quadrículas completa é:

Os elétrons de valência são os do nível mais externo, os elétrons $2s^2$ e $2p^1$. Os elétrons $1s^2$ constituem os elétrons de cerne, que representamos como [He] quando escrevemos a configuração eletrônica condensada, [He]$2s^22p^1$.

(c) Os orbitais 1*s* e 2*s* são ambos esféricos, mas eles diferem-se em três aspectos importantes: em primeiro lugar, o orbital 1*s* é de mais baixa energia que o orbital 2*s*. Em segundo lugar, a distância média dos elétrons 2*s* ao núcleo é maior que a dos elétrons 1*s*; logo, o orbital 1*s* é menor que o 2*s*. Em terceiro lugar, o orbital 2*s* tem um nó radial, enquanto o orbital 1*s* não tem nós (Figura 6.18).

(d) A equação química balanceada é a seguinte:

$$2B(s) + 3F_2(g) \longrightarrow 2BF_3(g)$$

(e) $\Delta H^\circ = 2(-1.135{,}6) - [0 + 0] = -2.271{,}2$ kJ. A reação é extremamente exotérmica.

(f) $BCl_3(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3BO_3(aq) + 3H^+(aq) + 3Cl^-(aq)$. Observe que uma vez que H_3BO_3 é um ácido muito fraco sua fórmula química é escrita na forma molecular, como discutido na Seção 4.4.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 6.1 A **estrutura eletrônica** de um átomo descreve as energias e os arranjos dos elétrons ao redor do átomo. Muito do que se sabe sobre a estrutura eletrônica dos átomos foi obtido pela observação da interação da luz com a matéria. A luz visível e outras formas de **radiação eletromagnética** (também conhecida como luz radiante) propagam-se no vácuo à velocidade da luz, $c = 3{,}00 \times 10^8$ m/s. A radiação eletromagnética tem componentes tanto elétricos quanto magnéticos que variam periodicamente sua feição ondulatória. As características ondulatórias da energia radiante permite que ela seja descrita em termos de **comprimento de onda**, λ, e **freqüência**, v, que são inter-relacionados: $\lambda v = c$.

Seção 6.2 Planck propôs que a quantidade mínima de energia radiante que um objeto pode ganhar ou perder está relacionada com a freqüência da radiação: $E = hv$. Essa menor quantidade de energia é chamada **quantum** de energia. A constante h é chamada **constante de Planck**, sendo $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ Js. Na teoria quântica, a energia é quantizada, o que significa que ela pode ter certos valores permitidos. Einstein usou a teoria quântica para explicar o **efeito fotoelétrico**, a emissão de elétrons a partir da superfície de metais pela luz. Ele supôs que a luz se comporta como se consistisse de pacotes de energia quantizada chamados **fótons**. Cada fóton possui $E = hv$ de energia.

Seção 6.3 A dispersão da radiação em seus comprimentos de onda componentes produz um **espectro**. Se o espectro contém todos os comprimentos de onda, é chamado **espectro contínuo**; se contiver apenas certos comprimentos de onda específicos é chamado **espectro de linhas**. A radiação emitida pelos átomos de hidrogênio excitados forma um espectro de linhas; as freqüências observadas no espectro seguem uma relação matemática simples que envolve pequenos números inteiros.

Bohr propôs um modelo para o átomo de hidrogênio que explica o espectro de linhas. Nesse modelo, a energia do átomo de hidrogênio depende do valor de um número n, chamado **número quântico**. O valor de n deve ser um número inteiro positivo (1, 2, 3,...), e cada valor de n corresponde a uma energia diferente, E_n. A energia do átomo aumenta à medida que n aumenta. A energia mais baixa é atingida quando $n = 1$; a isso dá-se o nome de **estado fundamental** do átomo de hidrogênio. Outros valores de n correspondem aos **estados excitados** do átomo. A luz é emitida quando o elétron sai de um estado de energia mais elevado para um mais baixo; a luz deve ser absorvida para excitar o elétron de um estado de energia mais baixo para um mais alto. A freqüência da luz emitida ou absorvida deve ser tal que hv seja igual à diferença de energia entre os dois estados permitidos do átomo.

Seção 6.4 De Broglie propôs que a matéria, como o elétron, deve exibir propriedades ondulatórias; essa hipótese de **ondas de matéria** foi provada experimentalmente pela observação da difração de elétrons. Um objeto tem comprimento de onda característico que depende de sua **cinética**, mv: $\lambda = h/mv$. A descoberta das propriedades ondulatórias do elétron levou ao **princípio da incerteza** de Heisenberg, que afirmou existir um limite próprio para a exatidão com a qual a posição e a energia cinética de uma partícula podem ser medidas simultaneamente.

Seção 6.5 No modelo da mecânica quântica do átomo de hidrogênio, o comportamento do elétron é descrito por funções matemáticas chamadas **funções de onda**, representadas pela letra grega ψ. Cada função de onda permitida tem uma energia precisamente conhecida, mas a localização do elétron não pode ser determinada com exatidão; mais precisamente, a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela **densidade de probabilidade**, ψ^2. A distribuição de densidade eletrônica é um mapa da probabilidade de encontrar o elétron em todos os pontos do espaço.

As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas **orbitais**. Um orbital é descrito pela combinação de um número inteiro e uma letra, correspondendo aos valores de três números quânticos para o orbital. O número quântico principal, n, é indicado pelos números inteiros 1, 2, 3,... Esse número quântico diz respeito de maneira mais direta ao tamanho e à energia do orbital. O número quântico azimutal ou secundário, é indicado pelas letras s, p, d, f, e daí por diante, correspondendo aos valores de 0, 1, 2, 3, ... O número quântico define a forma do orbital. Para determinado valor de n, l pode ter valores inteiros variando de 0 a $n - 1$. O número quântico magnético, m_l, diz respeito à orientação do orbital no espaço. Para determinado valor de l, m_l pode ter valor inteiro variando de $-l$ a l. As legendas cartesianas podem ser usadas para rotular as orientações dos orbitais. Por exemplo, os três orbitais $3p$ são indicados como $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, com os índices inferiores indicando o eixo ao longo do qual o orbital está orientado.

Um **nível eletrônico** é o conjunto de orbitais com o mesmo valor de n, como $3s$, $3p$ e $3d$. No átomo de hidrogênio todos os orbitais em um mesmo nível eletrônico têm a mesma energia. Um **subnível** é o conjunto de um ou mais orbitais que têm os mesmos valores de n e l; por exemplo, $3s$, $3p$ e $3d$ são, cada um, subníveis do nível $n = 3$. Existe um orbital em um subnível s, três em um subnível p, cinco em um subnível d e sete em um subnível f.

Seção 6.6 Diagramas de superfície limite são úteis para visualizar as características (formas) dos orbitais. Representados dessa forma, os orbitais s aparecem como esferas que aumentam de tamanho à medida que n aumenta. A função de onda para cada orbital p tem dois lóbulos em lados opostos ao núcleo. Eles são orientados ao longo do eixos x, y e z. Quatro dos orbitais d têm formas com quatro lóbulos ao redor do núcleo; o quinto, o orbital d_{z^2}, é representado com dois lóbulos ao longo do eixo z e uma 'rosquinha' no plano xy. As regiões nas quais a função de onda é zero são chamadas **nós**. A probabilidade de o elétron ser encontrado em um nó é zero.

Seção 6.7 Em átomos polieletrônicos (átomos com muitos elétrons), os diferentes subníveis de mesmo nível eletrônico têm diferentes energias. A energia dos subníveis aumenta na ordem $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$,...

Os orbitais no mesmo subnível ainda são **degenerados**, ou seja, eles possuem a mesma energia.

Os elétrons têm uma propriedade intrínseca chamada **spin eletrônico**, que é quantizado. O **número quântico magnético de spin**, m_s, pode assumir dois valores possíveis, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, que podem ser vistos como os dois sentidos de rotação de um elétron ao redor de certo eixo. O **princípio da exclusão de Pauli** afirma que dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos valores para n, l, m_l e m_s. Esse princípio coloca um limite de dois para o número de elétrons que podem ocupar qualquer orbital atômico. Esses dois elétrons diferem em seus valores de m_s.

Seções 6.8 e 6.9 A **configuração eletrônica** de um átomo descreve como os elétrons são distribuídos entre os orbitais do átomo. As configurações eletrônicas do estado fundamental são geralmente obtidas colocando-se os elétrons nos orbitais atômicos de mais baixa energia possível com a restrição de que cada orbital não pode comportar mais de dois elétrons. Quando os elétrons ocupam um subnível com mais do que um orbital degenerado, como o subnível $2p$, a **regra de Hund** afirma que a energia mais baixa é atingida pela maximização do número de elétrons de mesmo spin eletrônico. Por exemplo, na configuração eletrônica do estado fundamental do carbono, os elétrons $2p$ têm o mesmo spin e têm de ocupar dois orbitais $2p$.

Os elementos em qualquer grupo determinado na tabela periódica têm o mesmo tipo de arranjo eletrônico em seus níveis mais externos. Por exemplo, as configurações eletrônicas dos halogênios flúor e cloro são $[He]2s^2 2p^5$ e $[Ne]3s^2 3p^5$, respectivamente. Os níveis eletrônicos mais externos, os que se localizam além dos orbitais ocupados no elemento gás nobre anterior, são chamados **elétrons de valência**, enquanto os elétrons nos níveis mais internos são chamados **elétrons internos**.

A tabela periódica é dividida em três tipos diferentes de elementos, baseados em configurações eletrônicas. Os elementos nos quais o subnível mais externo é um subnível s ou p são chamados **elementos representativos** (ou **grupo principal**). Os metais alcalinos (grupo 1A), halogênios (grupo 7A) e gases nobres (grupo 8A) são elementos representativos. Aqueles elementos nos quais um subnível d é preenchido são chamados **elementos de transição** (ou **metais de transição**). Os elementos nos quais o subnível $4f$ é preenchido são chamados **lantanídeos**. Os **actinídeos** são aqueles nos quais o subnível $5f$ é preenchido. O conjunto dos elementos lantanídeos e actinídeos são chamados **metais do bloco f**. Esses elementos são mostrados como duas linhas de 14 elementos abaixo da parte principal da tabela periódica. A estrutura da tabela periódica, resumida na Figura 6.27, permite-nos escrever a configuração eletrônica de um elemento a partir de sua posição na tabela periódica.

Exercícios

Energia radiante

6.1 Quais são as unidades SI básicas para **(a)** o comprimento de onda da luz, **(b)** a freqüência da luz, **(c)** a velocidade da luz?

6.2 **(a)** Qual é a relação entre o comprimento de onda e a freqüência da energia radiante? **(b)** O ozônio na camada superior da atmosfera absorve energia na faixa de 210–230 nm do espectro. Em qual região do espectro eletromagnético essa radiação ocorre?

6.3 Classifique cada uma das seguintes afirmativas como falsas ou verdadeiras. Corrija as afirmativas que são falsas. **(a)** A luz visível é uma forma de radiação eletromagnética. **(b)** A freqüência de radiação aumenta à medida que o comprimento de onda aumenta. **(c)** A luz ultravioleta tem comprimentos de onda maiores que a luz visível. **(d)** A radiação eletromagnética e as ondas sonoras movem-se à mesma velocidade.

6.4 Determine quais das seguintes afirmativas são falsas e corrija-as. **(a)** A radiação eletromagnética é incapaz de atravessar a água. **(b)** A radiação eletromagnética move-se no vácuo a uma velocidade constante, não importando o comprimento de onda. **(c)** A luz infravermelho tem freqüências mais altas que a luz visível. **(d)** O calor de uma lareira, a energia em um forno de microondas e o toque da buzina de navios são todos formas de radiação eletromagnética.

6.5 Organize os seguintes tipos de energia eletromagnética em ordem crescente de comprimento de onda: infravermelho, luz verde, luz vermelha, ondas de rádio, raios X, luz ultravioleta.

6.6 Liste os seguintes tipos de radiação eletromagnética em ordem crescente de comprimento: **(a)** os raios gama produzidos por um radionuclídeo utilizado em forma[...] de imagens na área médica; **(b)** a radiação de uma es[...]ção de rádio FM a 93,1 MHz no mostrador; **(c)** um so[...] de rádio oriundo de uma estação de rádio AM a [...] MHz no mostrador; **(d)** a luz amarela de lâmpadas [...] vapor de sódio dos postes de rua; **(e)** a luz verm[...] de um diodo emissor de luz, como em um mostra[...] de calculadora.

6.7 **(a)** Qual é a freqüência de radiação que tem um comp[...]mento de onda de 0,452 pm? **(b)** Qual é o comprime[...] de onda de radiação que tem uma freqüência [...] $2{,}55 \times 10^{16}\ s^{-1}$? **(c)** Quais radiações seriam visíveis a o[...] nu, as do item (a) ou do item (b)? **(d)** Qual a distân[...] percorrida por uma radiação eletromagnética em 7,50 m[...]

6.8 **(a)** Qual é a freqüência da radiação cujo comprimento [...] onda é de 589 nm? **(b)** Qual é o comprimento de onda [...] radiação que tem a freqüência de $1{,}2 \times 10^{13}\ s^{-1}$? **(c)** Qua[...] radiações seriam detectadas por um detector de radi[...]ção infravermelho, as do item (a) ou do item (b[...] **(d)** Qual a distância percorrida por uma radiação eletromagnética em 10,0 μs?

6.9 Átomos de mercúrio excitados emitem luz intensa e[...] um comprimento de onda de 436 nm. Qual é a freqüê[...]cia desta radiação? Utilizando a Figura 6.4, determine [...] cor associada ao seu comprimento de onda.

6.10 Um laser de íon de argônio emite luz a 489 nm. Qual é [...] freqüência de sua radiação? Essa emissão está no espe[...]tro visível? No caso de resposta afirmativa à pergunt[...] anterior, qual é a cor dessa emissão?

Energia quantizada e fótons

6.11 **(a)** O que significa dizer que a energia é quantizada? **(b)** Por que não notamos a quantização da energia nas atividades cotidianas?

6.12 O primeiro artigo de Einstein de 1905 sobre o efeito fotoelétrico foi a primeira importante aplicação da hipótese de quantum de Planck. Descreva a hipótese original de Planck e explique como Einstein a usou em sua teoria do efeito fotoelétrico.

6.13 **(a)** Calcule o menor incremento de energia (um quantum) que pode ser emitido ou absorvido a um comprimento de onda de 812 nm. **(b)** Calcule a energia de um fóton de freqüência $2{,}72 \times 10^{15}\ s^{-1}$. **(c)** Que comprimento de onda de radiação tem fótons de energia $7{,}84 \times 10^{-18}$ J? Em que porção do espectro eletromagnético essa radiação seria encontrada?

6.14 **(a)** Calcule o menor incremento de energia que pode ser emitido ou absorvido a um comprimento de onda de 3,80 mm. **(b)** Calcule a energia de um fóton de freqüência de 80,5 MHz. **(c)** Que freqüência de radiação tem fótons com energia de $1{,}77 \times 10^{-19}$ J? Em qual região do espectro eletromagnético essa radiação seria encontrada?

6.15 **(a)** Calcule e compare a energia de um fóton de comprimento de onda de 3,3 μm com um de comprimento de onda de 0,154 nm. **(b)** Utilize a Figura 6.4 para identificar a região do espectro eletromagnético à qual cada um pertence.

6.16 Uma estação de rádio AM transmite a 1.440 kHz, e sua parceira FM transmite a 94,5 MHz. Calcule e compare a energia dos fótons emitidos por essas duas estações de rádio.

6.17 Um tipo de queimadura de sol ocorre com a exposição à luz UV de comprimento de onda na vizinhança de 325 nm. **(a)** Qual é a energia de um fóton com esse comprimento de onda? **(b)** Qual é a energia de um mol desses fótons? **(c)** Quantos fótons existem em uma rajada de 1,00 mJ dessa radiação?

6.18 A energia de radiação pode ser utilizada para causar a ruptura de ligações químicas. Uma energia mínima de 495 kJ/mol é necessária para quebrar a ligação oxigênio–oxigênio no O_2. Qual é o comprimento de onda mais longo da radiação que possui a energia necessária para quebrar a ligação? Que tipo de radiação eletromagnética é essa?

6.19 Um laser diodo emite um comprimento de onda de 987 nm. Toda a sua potência de energia é absorvida em um detector que mede uma energia total de 0,52 J durante um período de 32 s. Quantos fótons por segundo são emitidos pelo laser?

6.20 Um objeto estelar está emitindo radiação a 1.350 nm. Se o detector está capturando 8×10^7 fótons por segundo nesse comprimento de onda, qual é a energia total dos fótons detectados em uma hora?

6.21 O molibdênio metálico tem de absorver radiação com a freqüência mínima de $1{,}09 \times 10^{15}$ s^{-1} antes que ele emita um elétron de sua superfície via efeito fotoelétrico. **(a)** Qual é a energia mínima necessária para produzir esse efeito? **(b)** Qual comprimento de onda de radiação fornecerá um fóton com essa energia? **(c)** Se o molibdênio é irradiado com luz com comprimento de onda de 120 nm, qual é a possível energia cinética máxima dos elétrons emitidos?

6.22 É necessário um fóton com energia mínima de $4{,}41 \times 10^{-19}$ J para emitir elétrons do metal de sódio. **(a)** Qual é a freqüência mínima de luz necessária para emitir elétrons do sódio pelo efeito fotoelétrico? **(b)** Qual é o comprimento de onda dessa luz? **(c)** Se o sódio é irradiado com luz de 439 nm, qual é a possível energia cinética máxima dos elétrons emitidos? **(d)** Qual número máximo de elétrons pode ser liberado por uma rajada de luz cuja energia total é de 1,00 μJ?

O modelo de Bohr; ondas de matéria

6.23 Explique como a existência de espectro de linhas é consistente com a teoria de Bohr sobre energias quantizadas para o elétron no átomo de hidrogênio.

6.24 **(a)** Nos termos da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, qual processo ocorre quando seus átomos excitados emitem energia radiante com determinados comprimentos de onda e apenas aqueles comprimentos de onda? (b) Um átomo de hidrogênio 'expande-se ou 'contrai-se' ao mover-se de seu estado fundamental para um estado excitado?

6.25 Quando as seguintes transições eletrônicas ocorrem no hidrogênio, a energia é emitida ou absorvida? **(a)** de $n = 4$ para $n = 2$; **(b)** de uma órbita de raio 2,12 Å para uma de raio 8,48 Å; **(c)** um elétron se junta ao íon H^+ e fica no nível $n = 3$.

6.26 Indique se a energia é emitida ou absorvida quando as seguintes transições eletrônicas ocorrem no hidrogênio: **(a)** de $n = 2$ para $n = 6$; **(b)** de uma órbita de raio 4,77 Å para uma de raio 0,530 Å; **(c)** de $n = 6$ para o estado $n = 9$;

6.27 Utilizando a Equação 6.5, calcule a energia de um elétron no átomo de hidrogênio quando $n = 2$ e quando $n = 6$. Calcule o comprimento de onda da radiação liberada quando um elétron se move de $n = 6$ para $n = 2$. Essa linha está na região visível do espectro eletromagnético? Se a resposta for sim, qual sua cor?

6.28 Para cada uma das seguintes transições eletrônicas para o átomo de hidrogênio, calcule a energia, a freqüência e o comprimento de onda da radiação associada, e determine se a radiação é emitida ou absorvida durante a transição: **(a)** de $n = 5$ para $n = 1$; **(b)** de $n = 4$ para $n = 2$; **(c)** de $n = 4$ para $n = 6$. Alguma dessas transições emite ou absorve luz visível?

6.29 Todas as linhas de emissão visíveis observadas por Balmer envolviam $n_f = 2$. **(a)** Explique por que somente as linhas com $n_f = 2$ foram observadas na região visível do espectro eletromagnético. **(b)** Calcule os comprimentos de onda das primeiras três linhas na série de Balmer – aquelas cujo $n_i = 3$, 4 e 5 — e identifique essas linhas no espectro de emissão mostrado na Figura 6.12.

6.30 A série de linhas de emissão de Lyman para o átomo de hidrogênio são aquelas para as quais $n_f = 1$. **(a)** Determine a região do espectro eletromagnético na qual as linhas da série de Lyman são observadas. **(b)** Calcule os comprimentos de onda das primeiras três linhas na série de Lyman — aquelas para as quais $n_i = 2$, 3 e 4.

[6.31] Uma das linhas de emissão do átomo de hidrogênio tem comprimento de onda de 93,8 nm. **(a)** Em qual região do espectro eletromagnético essa emissão é encontrada? **(b)** Determine os valores inicial e final de n associados a essa emissão.

[6.32] O átomo de hidrogênio pode absorver luz com comprimento de onda de 4.055 nm. **(a)** Em qual região do espectro eletromagnético essa absorção é encontrada? **(b)** Determine os valores inicial e final de n associados a essa absorção.

6.33 Utilize a relação de De Broglie para determinar os comprimentos de onda dos seguintes objetos: **(a)** uma pessoa de 85 kg esquiando a 50 km/h; **(b)** uma bala de revólver de 10,0 g detonada a 250 m/s; **(c)** um átomo de lítio movimentando-se a $2{,}5 \times 10^5$ m/s.

6.34 Entre as partículas subatômicas elementares da física está o muon, o qual se decompõe poucos nanossegundos após sua formação. O muon tem massa em estado de repouso absoluto de 206,8 vezes a massa do elétron. Calcule o comprimento de onda de De Broglie associado com o muon movendo-se a uma velocidade de $8{,}85 \times 10^5$ cm/s.

6.35 A difração de nêutrons é uma importante técnica para determinar as estruturas das moléculas. Calcule a velocidade de um nêutron que tem comprimento de onda característico de 0,955 Å. (Consulte o encarte deste livro para a massa do nêutron.)

6.36 O microscópio eletrônico tem sido muito usado para a obtenção de imagens altamente ampliadas, tanto de materiais biológicos como de outros tipos. Quando um elétron é acelerado por um campo potencial específico, ele atinge uma velocidade de $5{,}93 \times 10^6$ m/s. Qual é o comprimento de onda característico desse elétron? O comprimento de onda é comparável ao tamanho dos átomos?

6.37 Usando o princípio da incerteza de Heisenberg, calcule a incerteza na posição de **(a)** um mosquito de 1,50 mg movendo-se a uma velocidade de 1,40 m/s, sabendo que a velocidade está dentro da faixa de ± 0,01 m/s; **(b)** um próton movimentando-se a uma velocidade de $(5{,}00 \pm 0{,}01) \times 10^4$ m/s. (A massa de um próton é dada na tabela de constantes fundamentais no encarte que acompanha este livro.)

6.38 Calcule a incerteza na posição de **(a)** um elétron movendo-se a uma velocidade de $(3{,}00 \pm 0{,}01) \times 10^5$ m/s; **(b)** um nêutron movendo-se à mesma velocidade. (As massas de um elétron e de um nêutron são dadas na tabela de constantes fundamentais no encarte que acompanha este livro.) **(c)** Quais são as implicações desses cálculos para nosso modelo de átomo?

Mecânica quântica e orbitais atômicos

6.39 De acordo com o modelo de Bohr, um elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio move-se em órbita ao redor do núcleo com um raio específico de 0,53 Å. Na descrição do átomo de hidrogênio pela mecânica quântica, a distância mais provável do elétron ao núcleo é 0,53 Å. Por que essas duas afirmativas são diferentes?

6.40 **(a)** Na descrição do átomo de hidrogênio pela mecânica quântica, qual é o significado físico do quadrado da função de onda, ψ^2? **(b)** O que significa a expressão 'densidade eletrônica'? **(c)** O que é um orbital?

6.41 **(a)** Para $n = 4$, quais são os possíveis valores de l? **(b)** Para $l = 2$, quais são os possíveis valores de m_l?

6.42 Quantos valores possíveis existem para l e m_l quando **(a)** $n = 3$; **(b)** $n = 5$?

6.43 Dê os valores numéricos de n e l correspondentes a cada uma das seguintes designações: **(a)** 3*p*; **(b)** 2*s*; **(c)** 4*f*; **(d)** 5*d*.

6.44 Dê os valores para n, l e m_l para **(a)** cada orbital no subnível 2*p*; **(b)** cada orbital no subnível 5*d*.

6.45 Quais das seguintes alternativas representam combinações impossíveis de n e l: **(a)** 1*p*; **(b)** 4*s*; **(c)** 5*f*; **(d)** 2*d*?

6.46 Quais das seguintes alternativas são conjuntos permitidos de números quânticos para um elétron em um átomo de hidrogênio: **(a)** $n = 2, l = 1, m_l = 1$; **(b)** $n = 1, l = 0, m_l = -1$; **(c)** $n = 4, l = 2, m_l = -2$; **(d)** $n = 3, l = 3, m_l = 0$? Para as combinações que forem permitidas, escreva a designação apropriada para o subnível a que o orbital pertence (isto é, 1*s*, e assim por diante).

6.47 Faça um esboço da forma e orientação dos seguintes tipos de orbitais: **(a)** *s*; **(b)** p_z; **(c)** d_{xy}.

6.48 Faça um esboço da forma e orientação dos seguintes tipos de orbitais: **(a)** p_x; **(b)** d_{z^2}; c) $d_{x^2-y^2}$.

6.49 **(a)** Quais são as similaridades e diferenças entre os orbitais 1*s* e 2*s* do átomo de hidrogênio? **(b)** Em que sentido um orbital 2*p* tem caráter direcional? Compare as características 'direcionais' dos orbitais p_x e $d_{x^2-y^2}$ (isto é, em qual direção ou região do espaço a densidade do elétron é concentrada?). c) O que você pode dizer sobre a distância média do núcleo de um elétron em um orbital 2*s* quando comparada a um orbital 3*s*? **(d)** Para o átomo de hidrogênio, liste os seguintes orbitais na ordem crescente de energia (ou seja, os mais estáveis primeiro): 4*f*, 6*s*, 3*d*, 1*s*, 2*p*.

6.50 **(a)** Com referência à Figura 6.18, qual é a relação entre o número de nós em um orbital *s* e o valor do número quântico principal? **(b)** Identifique o número de nós, isto é, identifique os lugares onde a densidade eletrônica é zero, no orbital $2p_x$; no orbital 3*s*. **(c)** Os nós no orbital *s* são superfícies esféricas (Figura 6.18). Em que tipo de superfície você espera que os nós estejam nos orbitais *p* (Figura 6.20)? **(d)** Para o átomo de hidrogênio, liste os seguintes orbitais na ordem crescente de energia: 3*s*, 2*s*, 2*p*, 5*s*, 4*d*.

Átomos polieletrônicos e configurações eletrônicas

6.51 Para certo valor do número quântico principal, n, como as energias dos subníveis *s*, *p*, *d* e *f* variam para **(a)** hidrogênio; **(b)** um átomo polieletrônico?

6.52 **(a)** A distância média do núcleo de um elétron 3*s* em um átomo de cloro é menor que para um elétron 3*p*. Considerando esse fato, qual orbital é de energia mais alta? **(b)** Você esperaria que a remoção de um elétron 3*s* de um átomo de cloro necessite de mais ou menos energia quando comparado a um elétron 2*p*? Explique.

6.53 **(a)** Quais são os possíveis valores do número quântico de spin do elétron? **(b)** Que peça de equipamento experimental pode ser utilizada para distinguir os elétrons que tenham valores diferentes do número quântico de spin de elétron? **(c)** Dois elétrons em um átomo ocupam o orbital 1*s*. Qual grandeza deve ser diferente para os dois elétrons? Que princípio governa a resposta a essa pergunta?

6.54 **(a)** Explique o princípio da exclusão de Pauli com suas próprias palavras. **(b)** O princípio da exclusão de Pauli é, em um sentido importante, o segredo para a compreensão da tabela periódica. Explique por quê.

6.55 Qual é o número máximo de elétrons que podem ocupar cada um dos seguintes subníveis: **(a)** 3*d*; **(b)** 4*s*; **c)** 2*p*; **(d)** 5*f*?

6.56 Qual é o número máximo de elétrons em um átomo que podem ter os seguintes números quânticos: **(a)** $n = 2$, $m_s = -1/2$; **(b)** $n = 5, l = 3$; **(c)** $n = 4, l = 3, m_l = -3$; **(d)** $n = 4$, $l = 1, m_l = 1$.

6.57 **(a)** O que cada quadrícula em uma configuração de quadrículas representa? **(b)** Que grandeza é representada pelo sentido (para cima ou para baixo) das setas em uma configuração de quadrículas? **(c)** A regra de Hund é necessária para se escrever a configuração eletrônica do berílio? Explique.

6.58 **(a)** O que são 'elétrons de nível mais externo'? **(b)** O que são 'elétrons desemparelhados'? **(c)** Quantos elétrons de nível mais externo um átomo de Si possui? Quantos deles são desemparelhados?

6.59 Escreva as configurações eletrônicas condensadas para os seguintes átomos, usando as abreviaturas de núcleo de gás nobre apropriadas: **(a)** Cs; **(b)** Ni; **(c)** Se; **(d)** Cd; **(e)** Ac; **(f)** Pb.

6.60 Escreva as configurações eletrônicas condensadas para os seguintes átomos: **(a)** Al; **(b)** Sc; **c)** Co; **(d)** Br; **(e)** Ba; **(f)** Re; **(g)** Lu.

6.61 Faça a configuração de quadriculas para os elétrons de valência de cada um dos seguintes elementos e indique quantos elétrons desemparelhados cada um tem: **(a)** S; **(b)** Sr; **(c)** Fe; **(d)** Zr; **(e)** Sb; **(f)** U.

6.62 Utilizando a configuração de quadrículas, determine o número de elétrons desemparelhados em cada um dos seguintes átomos: **(a)** Ti; **(b)** Ga; **(c)** Rh; **(d)** I; **(e)** Po.

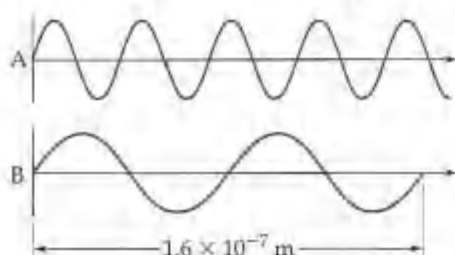
6.63 Identifique o elemento específico que corresponde a cada uma das seguintes configurações eletrônicas: **(a)** $1s^22s^22p^63s^2$; **(b)** [Ne]$3s^23p^1$; **(c)** [Ar]$4s^13d^5$; **(d)** [Kr]$5s^24d^{10}5p^4$.

6.64 Identifique o grupo de elementos que corresponde a cada uma das seguintes configurações eletrônicas gerais:
(a) [gás nobre]ns^2np^5
(b) [gás nobre]$ns^2(n-1)d^2$
(c) [gás nobre]$ns^2(n-1)d^{10}np^1$
(d) [gás nobre]$ns^2(n-2)f^6$

6.65 O que está errado nas seguintes configurações eletrônicas para átomos em seus estados fundamentais? **(a)** $1s^22s^23s^1$; **(b)** [Ne]$2s^22p^3$; **c)** [Ne]$3s^23d^5$.

6.66 As seguintes configurações eletrônicas representam estados excitados. Identifique o elemento e escreva sua configuração eletrônica condensada para estado fundamental. **(a)** $1s^22s^23p^24p^1$; **(b)** [Ar]$3d^{10}4s^14p^45s^1$; **(c)** [Kr]$4d^65s^25p^1$.

Exercícios adicionais

6.67 Considere as duas ondas mostradas a seguir, que representam duas radiações eletromagnéticas:

(a) Qual é o comprimento de onda da onda A? E da onda B?
(b) Qual é a freqüência da onda A? E da onda B?
(c) Identifique as regiões do espectro eletromagnético às quais as ondas A e B pertencem.

6.68 Certos elementos emitem luz de um comprimento de onda específico quando são queimados. Historicamente, os químicos utilizavam tais comprimentos de onda de emissão para determinar se certos elementos estavam presentes em uma amostra. Alguns comprimentos de onda característicos para alguns desses elementos são:

Ag	328,1 nm	Fe	372,0 nm
Au	267,6 nm	K	404,7 nm
Ba	455,4 nm	Mg	285,2 nm
Ca	422,7 nm	Na	589,6 nm
Cu	324,8 nm	Ni	341,5 nm

(a) Determine quais elementos emitem radiação na parte visível do espectro. **(b)** Qual elemento emite fótons de energia mais alta? E de energia mais baixa? **(c)** Ao ser queimada, uma amostra de substância desconhecida emite luz de freqüência $6{,}59 \times 10^{14}$ s^{-1}. Qual desses elementos provavelmente está na amostra?

6.69 Imagens de Ganymede, a maior lua de Júpiter, foram transmitidas da *Galileo*, nave espacial não tripulada, quando sua distância da Terra era de 522 milhões de milhas. Quanto tempo os sinais transmitidos levaram para percorrer a distância entre a nave espacial e a Terra?

6.70 Os raios do sol que causam o bronzeamento e as queimaduras estão na porção ultravioleta do espectro eletromagnético. Esses raios são categorizados por comprimento de onda: a chamada radiação UV-A tem comprimentos de onda na faixa de 320–380 nm, enquanto a radiação UV–B tem comprimentos de onda na faixa de 290–320 nm. **(a)** Calcule a freqüência de luz que tem comprimento de onda de 320 nm. **(b)** Calcule a energia de um mol de fótons de 320 nm. **(c)** Quais são mais energéticos, fótons de radiação UV–A ou de radiação UV–B? **(d)** A radiação UV–B do sol é considerada maior causadora de queimaduras em humanos do que a radiação UV–A. Essa observação é consistente com sua resposta ao item (c)?

6.71 O watt é a unidade derivada SI que indica potência, a medida de energia por unidade de tempo: 1 W = 1 J/s. Um laser semicondutor em um aparelho de CD tem comprimento de onda igual a 780 nm e nível de potência de 0,10 mW. Quantos fótons incidem em sua superfície durante a execução de um CD com 69 minutos de duração?

6.72 Carotenóides, presentes em todos os organismos capazes de realizar fotossíntese, ampliam a faixa de luz absorvida pelo organismo. Eles exibem capacidade máxima para absorção de luz na faixa de 440–470 nm. Calcule a energia representada pela absorção de um número de Avogadro de fótons de comprimento de onda de 455 nm.

[6.73] Uma fotocélula, como a ilustrada na Figura 6.7 (b), é um aparelho utilizado para medir a intensidade de luz. Em certo experimento, quando uma luz de comprimento de onda de 550 nm é dirigida para a fotocélula, elétrons são emitidos à proporção de $5{,}8 \times 10^{-13}$ C/s. Suponha que cada fóton que colide na fotocélula emita um elétron. Quantos fótons por segundo atingem a fotocélula? Quanto de energia por segundo a fotocélula absorve?

6.74 Uma substância sensível à luz no filme fotográfico preto-e-branco é AgBr. Os fótons fornecem a energia necessária para transferir um elétron de Br^- para Ag^+ a fim de produzir Ag e Br e, por meio disso, escurecer o filme.

(a) Se um mínimo de energia de $2,00 \times 10^5$ J/mol é necessária para esse processo, qual é a energia mínima necessária para cada fóton? (b) Calcule o comprimento de onda de luz necessário para fornecer essa energia para os fótons. (c) Explique por que esse filme pode ser manuseado em um quarto escuro sob luz vermelha.

6.75 Quando o espectro de luz do sol é examinado em alta resolução em determinado experimento similar ao ilustrado na Figura 6.10, linhas escuras são evidentes. Essas são chamadas linhas Fraunhofer, em homenagem ao cientista que as estudou extensivamente no início do século XIX. De modo geral, cerca de 25 mil linhas foram identificadas no espectro solar entre 2.950 Å e 10 mil Å. As linhas Fraunhofer são atribuídas à absorção de determinados comprimentos de onda de luz 'branca' do sol por elementos gasosos na atmosfera solar. (a) Descreva o processo que causa a absorção de comprimentos de onda específicos de luz do espectro solar. (b) Se um cientista quisesse saber quais linhas Fraunhofer pertencem a dado elemento, digamos o neônio, que experimentos poderiam ser conduzidos aqui na Terra para fornecer dados?

[6.76] O modelo de Bohr pode ser utilizado para íons semelhantes ao hidrogênio — íons que tenham apenas um elétron, como He^+ e Li^{2+}. (a) Por que o modelo de Bohr é aplicável para íons de He^+, mas não para átomos neutros de He? (b) As energias do estado fundamental de H, He^+ e Li^{2+} são arranjadas em tabela como segue:

Átomo ou íon	H	He^+	Li^{2+}
Energia do estado fundamental	$-2,18 \times 10^{-18}$ J	$-8,72 \times 10^{-18}$ J	$-1,96 \times 10^{-17}$ J

Após examinar esses números, proponha uma relação entre a energia do estado fundamental de sistemas semelhantes ao hidrogênio e a carga nuclear, Z. (c) Utilize a relação que você obtiver no item (b) para fazer determinar a energia do estado fundamental do íon de C^{5+}.

6.77 Em condições apropriadas, o molibdênio emite raios X que têm comprimento de onda característico de 0,711 Å. Esses raios X são utilizados em experimentos de difração para determinar as estruturas de moléculas. Qual a rapidez com que um elétron teria de se mover para ter o mesmo comprimento de onda desses raios X?

[6.78] Um elétron é acelerado por um potencial elétrico para uma energia cinética de 82,4 KeV. Qual é seu comprimento de onda característico? (*Dica*: lembre-se de que a energia cinética de um objeto em movimento é $E = \frac{1}{2}mv^2$, onde m é a massa do objeto e v, a velocidade do objeto.)

6.79 Qual dos números quânticos governa (a) a forma de um orbital; (b) a energia de um orbital; (c) as propriedades de spin de um elétron; (d) a orientação espacial do orbital?

6.80 Dê a designação do subnível para cada um dos seguintes casos: (a) $n = 3, l = 1$; (b) $n = 6, l = 4$; (c) $n = 2, l =$ [illegible]; (d) $n = 4, l = 3$.

6.81 Quantos orbitais em um átomo podem ter cada uma das seguintes designações: (a) 3*s*; (b) 2*p*; (c) 4*d*; (d) $n =$ [illegible]

6.82 Os 'números mágicos' na tabela periódica são os números atômicos dos elementos com alta estabilidade (os gases nobres): 2, 10, 18, 36, 54 e 86. Em termos de valores permitidos de orbitais e números quânticos de spin, explique por que esses arranjos de elétrons correspondem à estabilidade especial.

[6.83] Para orbitais simétricos não-esféricos, as representações de superfície limite (como nas figuras 6.20 e 6.2[illegible]) sugerem onde existem planos nodais (isto é, onde a densidade eletrônica é zero). Por exemplo, o orbital p_x tem um nó onde quer que $x = 0$; essa equação é satisfeita por todos os pontos no plano *yz*; tal plano é chamado plano nodal do orbital p_x. (a) Determine o plano nodal do orbital p_z. (b) Quais são os dois planos nodais do orbital d_{xy}? (c) Quais são os dois planos nodais do orbital $d_{x^2-y^2}$?

6.84 Utilizando somente um tabela periódica como guia, escreva as configurações eletrônicas condensadas para os seguintes átomos: (a) Se; (b) Rh; (c) Si; (d) Hg; (e) H[illegible]

6.85 O meitnério, Mt, elemento 109, nome dado em homenagem à cientista Lisa Meitner, é um metal de transição que se espera ter a mesma configuração eletrônica externa do irídio. Usando essa observação (e sem olhar a Figura 6.28), escreva a configuração eletrônica do meitnério. Use [Rn] para representar os primeiros 86 elétrons da configuração eletrônica.

6.86 Cientistas têm considerado que o elemento 126 possa ter estabilidade moderada que o permite ser sintetizado e caracterizado. Faça a previsão de como deve ser a configuração eletrônica condensada desse elemento.

Exercícios cumulativos

[6.87] Os fornos de microondas utilizam radiação de microonda para aquecer os alimentos. As microondas são absorvidas pela umidade no alimento, que é transferida para outros componentes do alimento. Suponha que a radiação de microonda tenha comprimento de onda de 11,2 cm. Quantos fótons são necessários para aquecer 200 mL de café de 23 °C para 60 °C?

6.88 A camada de ozônio estratosférico (O_3) ajuda a nos proteger da radiação ultravioleta prejudicial. Ela o faz absorvendo luz ultravioleta e se decompondo em uma molécula de O_2 e um átomo de oxigênio, processo conhecido como fotodissociação:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

Utilize os dados do Apêndice C para calcular a variação de entalpia para essa reação. Qual é o comprimento de onda máximo que um fóton pode ter se ele deve possuir energia suficiente para causar essa dissociação? Em qual porção do espectro esse comprimento de onda ocorre?

6.89 A descoberta do háfnio, elemento número 72, promoveu um episódio controverso na química. G. Urbain, um

químico francês, alegou em 1911 ter isolado um elemento número 72 de uma amostra de compostos de terra rara (elementos 58 – 71). No entanto, Niels Bohr acreditava que háfnio seria mais provável de ser encontrado com zircônio do que com terras raras. D. Coster e G. von Hevesy, que trabalhavam no laboratório de Bohr em Copenhagen, mostraram em 1922 que o elemento 72 estava presente em uma amostra de zircão norueguês, um mineral de zircônio. (O nome háfnio vem do nome latino para Copenhagen, *Hafnia*). **(a)** Como você utilizaria os argumentos de configuração eletrônica para justificar a previsão de Bohr? **(b)** O zircônio, vizinho do háfnio no grupo 4B, pode ser produzido como um metal pela redução do sólido $ZrCl_4$ com metal de sódio fundido. Escreva uma equação química balanceada para a reação. Ela é uma reação de oxirredução? Se for, o que é reduzido e o que é oxidado? **(c)** O dióxido de zircônio sólido, ZrO_2, reage com gás cloro na presença de carbono. Os produtos da reação são $ZrCl_4$ e dois gases, CO_2 e CO, na proporção 1 : 2. Escreva uma equação química balanceada para a reação. Começando com uma amostra de 55,4 g de ZrO_2, calcule a massa formada de $ZrCl_4$, supondo que ZrO_2 é o reagente limitante e supondo 100% de rendimento. **(d)** Utilizando suas configurações eletrônicas, considere o fato de Zr e Hf formarem cloreto MCl_4 e óxido MO_2.

6.90 **(a)** Considere a formação das seguintes séries de óxidos em termos de configurações eletrônicas dos elementos e da abordagem sobre compostos iônicos na Seção 2.7: K_2O, CaO, Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, CrO_3. **(b)** Dê os nomes desses óxidos. **(c)** Considere os óxidos de metal cujas entalpias de formação (em kJ mol^{-1}) estão listadas aqui.

Óxido	$K_2O(s)$	$CaO(s)$	$TiO_2(s)$	$V_2O_5(s)$
ΔH°_f	– 363,2	– 635,1	– 938,7	– 1.550,6

Calcule as variações de entalpia na seguinte reação geral para cada caso:

$$M_nO_m(s) + H_2(g) \longrightarrow nM(s) + mH_2O(g)$$

(Você precisará escrever a equação balanceada para cada caso, e só então calcular ΔH°) **(d)** Baseado nas informações fornecidas, estime o valor de ΔH°_f para $Sc_2O_3(s)$.

6.91 Os primeiros 25 anos do século XX foram significativos para a rápida mudança na compreensão dos cientistas sobre a natureza da matéria. **(a)** De que forma os experimentos de Rutherford, sobre dispersão de partículas α ao longo de uma chapa de ouro, prepararam o terreno para a teoria de Bohr sobre o átomo de hidrogênio? **(b)** De que modo a hipótese de De Broglie, quando aplicada aos elétrons, é consistente com a conclusão de J. J. Thomson de que o elétron tem massa? Em que sentido ela corrobora com a proposta de que raios catódicos deveriam ser tratados como fenômenos ondulatórios nos experimentos que precederam os trabalhos de Thomson?

Capítulo 7

Propriedade Periódica dos Elementos

À medida que o número de elementos conhecidos aumenta, os cientistas começam a investigar as possibilidades de classificá-los de maneira útil. Em 1869 Dmitri Mendeleev, na Rússia, e Lothar Meyer, na Alemanha, publicaram esquemas de classificação praticamente idênticos. Os dois cientistas observaram que as similaridades das propriedades físicas e químicas tornam a se repetir periodicamente quando os elementos são distribuídos em ordem crescente de massa atômica. Os cientistas daquela época não tinham conhecimento dos números atômicos. As massas atômicas, entretanto, geralmente cresciam com o aumento do número atômico, logo tanto Mendeleev quanto Meyer casualmente distribuíram os elementos em ordem apropriada. As tabelas dos elementos desenvolvidas por Mendeleev e Meyer foram as precursoras da tabela periódica moderna.

Apesar de Mendeleev e Meyer terem chegado basicamente à mesma conclusão sobre a periodicidade das propriedades dos elementos, a Mendeleev são dados os créditos por desenvolver suas idéias mais eficazmente e estimular mais trabalhos novos na química. Sua insistência em listar os elementos com características similares nas mesmas famílias forçou-o a deixar vários espaços em branco na tabela. Por exemplo, tanto o gálio (Ga) quanto o germânio (Ge) eram desconhecidos naquela época. Mendeleev corajosamente previu sua existência e suas propriedades, referindo-se a eles como eka-alumínio e eka-silício, termos criados por ele mesmo para indicar abaixo de quais elementos eles aparecem na tabela periódica. Quando esses elementos foram descobertos, soube-se que suas propriedades eram muito parecidas com as previstas por Mendeleev, como ilustrado na Tabela 7.1.

Em 1913, dois anos após Rutherford propor o modelo atômico do átomo, um físico inglês chamado Henry Moseley (1887–1915) desenvolveu o conceito de números atômicos. Moseley determinou as freqüências de raios X emitidas à medida que diferentes elementos eram bombardeados com elétrons de alta energia. Ele descobriu que cada elemento produz raios X de freqüência única;

Figura 7.1 Tanto o oxigênio quanto o enxofre são elementos do grupo 6A. Como tal, eles têm muitas similaridades químicas. Eles também têm muitas diferenças, incluindo as formas que adquirem como elementos à temperatura ambiente. O oxigênio consiste em moléculas de O_2 que aparecem como gás incolor (mostrado aqui fechado em um recipiente de vidro). Por outro lado, o enxofre consiste em moléculas de S_8 que formam um sólido amarelo.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Antigüidade — 1735–1843 — 1894–1918

Idade Média–1700 — 1843–1886 — 1923–1961 — 1965–

Figura 7.2 Tabela periódica mostrando as datas do descobrimento dos elementos.

ATIVIDADE
Tabela periódica

TABELA 7.1 Comparação das propriedades do eka-silício previstas por Mendeleev com as propriedades observadas para o germânio

Propriedade	Previsões de Mendeleev para o eka-silício (feitas em 1871)	Propriedades observadas para o germânio (descoberto em 1886)
Massa atômica	72	72,59
Densidade (g/cm^3)	5,5	5,35
Calor específico (J/g K)	0,305	0,309
Ponto de fusão (°C)	Alto	947
Cor	Cinza-escuro	Branco-acinzentado
Fórmula do óxido	XO_2	GeO_2
Densidade do óxido (g/cm^3)	4,7	4,70
Fórmula do cloreto	XCl_4	$GeCl_4$
Ponto de ebulição do cloreto (°C)	Um pouco abaixo de 100	84

além disso, ele descobriu que a freqüência geralmente aumenta quando a massa atômica aumenta. Ele distribui as freqüências de raios X em ordem atribuindo um número inteiro exclusivo para cada elemento, chamado *número atômico*. Moseley identificou corretamente o número atômico como o número de prótons no núcleo do átomo e o número de elétrons no átomo. (Seção 2.3)

O conceito de número atômico esclareceu alguns problemas nas versões anteriores da tabela periódica, que eram baseadas na massa atômica. Por exemplo, a massa atômica do Ar (número atômico 18) é maior que a do potássio (número atômico 19). Entretanto, quando os elementos são arranjados em ordem crescente de número atômico, em vez de ordem crescente de massa atômica, Ar e K aparecem em seus lugares corretos na tabela. Os estudos de Moseley tornaram possível também identificar os 'buracos' na tabela periódica, que levaram à descoberta de novos elementos.

7.2 Carga nuclear efetiva

Para entender as propriedades dos átomos, devemos estar familiarizados não apenas com as configurações eletrônicas, mas também com a intensidade da força de atração entre o núcleo e os elétrons mais externos. A lei de Coulomb de atração indica que a força da atração entre as duas cargas elétricas depende da magnitude das cargas e da distância entre elas. (Seção 2.3) Portanto, a força de atração entre um elétron e o núcleo depende da magnitude da carga nuclear líquida agindo no elétron e da distância média entre o núcleo e o elétron. A força de atração aumenta na mesma proporção que a carga nuclear, e diminui à medida que o elétron se afasta do núcleo.

Em um átomo polieletrônico, cada elétron é simultaneamente atraído pelo núcleo e repelido pelos outros elétrons. Em geral, existem tantas repulsões elétron–elétron que não podemos analisar exatamente a situação. Entretanto, podemos estimar a energia de cada elétron considerando como ele interage com o ambiente *médio* criado pelo núcleo e os outros elétrons no átomo. Essa abordagem permite-nos tratar cada elétron individualmente como se ele estivesse se movendo no campo elétrico criado pelo núcleo e pela densidade eletrônica vizinha dos outros elétrons. Esse campo elétrico é equivalente ao campo gerado por uma carga localizada no núcleo, chamada **carga nuclear efetiva**. A carga nuclear efetiva, Z_{ef}, agindo em um elétron é igual ao número de prótons no núcleo, Z, menos o número médio de elétrons, S, que está entre o núcleo e o elétron em questão:

$$Z_{ef} = Z - S \quad [7.1]$$

Como S representa uma média, não é necessário que ele seja um número inteiro.

Muitas das propriedades dos átomos são determinadas pela carga nuclear efetiva sofrida por seus elétrons mais externos, ou de valência. Qualquer densidade eletrônica entre o núcleo e um elétron mais externo diminui a carga nuclear efetiva agindo em um elétron mais externo. Diz-se que a densidade eletrônica relativa aos elétrons mais internos *blinda* ou *protege* os elétrons mais externos da carga total do núcleo. Uma vez que os elétrons mais internos estão localizados basicamente entre o núcleo e os elétrons mais externos, eles são mais eficientes em blindar os elétrons mais externos. Por outro lado, os elétrons de mesmo nível dificilmente blindam uns aos outros da carga do núcleo. Como resultado, *a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos é determinada basicamente pela diferença entre a carga do núcleo e a carga dos elétrons internos.*

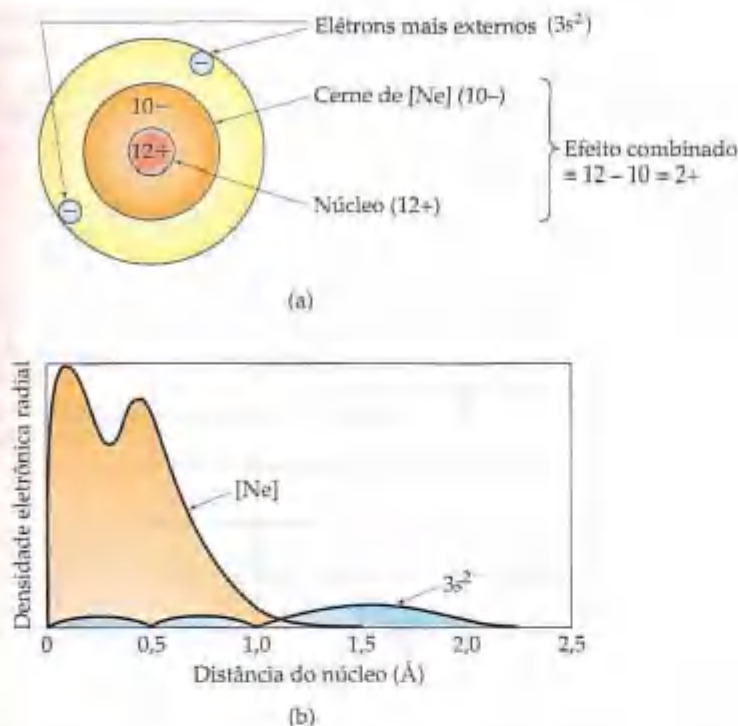



Figura 7.3 (a) A carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência do magnésio depende principalmente da carga 12+ do núcleo e da carga 10– do cerne de neônio. Se o cerne de neônio fosse totalmente eficiente em blindar do núcleo os elétrons de valência, cada elétron de valência sofreria uma carga nuclear efetiva de 2+. (b) Os elétrons 3*s* têm alguma probabilidade de estar dentro do cerne de Ne. Como conseqüência dessa 'penetração', os elétrons mais internos não são totalmente eficientes em blindar os elétrons 3*s* do núcleo. Assim, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons 3*s* é maior que 2+.

Podemos estimar aproximadamente a carga nuclear efetiva usando a carga nuclear e o número de elétrons internos. O magnésio (número atômico 12), por exemplo, tem configuração eletrônica $[Ne]3s^2$. A carga nuclear do átomo é 12+, e a camada mais interna de Ne consiste em dez elétrons. Grosso modo, esperaríamos que cada elétron mais externo sofresse uma carga nuclear efetiva de aproximadamente 12 – 10 = 2+, como mostrado de modo simplificado na Figura 7.3(a). Entretanto, esse cálculo subestima a carga nuclear efetiva porque os elétrons mais externos de um átomo têm muitas probabilidades de estar no cerne, como mostrado na Figura 7.3 (b). De fato, cálculos mais detalhados indicam que a carga nuclear efetiva agindo nos elétrons mais externos do Mg é na realidade 3,3+.

A carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos aumenta quando passamos de elemento para elemento por um período da tabela. Apesar de o número de elétrons internos permanecer o mesmo à medida que nos movemos no período, a carga nuclear real aumenta. Os elétrons de nível mais externo adicionados para contrabalançar o aumento da carga nuclear blindam uns aos outros com muito pouca eficiência. Logo, a carga nuclear efetiva aumenta progressivamente. Por exemplo, os elétrons mais internos $1s^2$ do lítio ($1s^2 2s^1$) blindam os elétrons mais externos 2*s* do núcleo carregado 3+ com eficiência satisfatória. Conseqüentemente, os elétrons mais externos sofrem carga nuclear efetiva de aproximadamente 3 – 2 = 1+. Para o berílio ($1s^2 2s^2$), a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons 2*s* mais externos é maior; nesse caso, os elétrons mais externos blindam apenas parcialmente o outro. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sofrida por cada elétron 2*s* é em torno de 4 – 2 = 2+.

Descendo em uma família, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons dos níveis mais externos varia muito menos do que varia ao longo do período. Por exemplo, esperaríamos que a carga nuclear efetiva para os elétrons mais externos no lítio e no sódio fosse aproximadamente a mesma, em torno de 3 – 2 = 1+ para o lítio e 11 – 10 = 1+ para o sódio. Entretanto, na realidade, a carga nuclear efetiva aumenta ligeiramente à medida que descemos na família, porque cernes de elétrons maiores são mais eficientes em blindar da carga nuclear os elétrons mais externos. Nem por isso a pequena variação na carga nuclear efetiva ocorrida ao se descer na família é menos relevante que o aumento ocorrido ao longo do período.

7.3 Tamanhos de átomos e íons

Uma das propriedades mais importantes de um átomo ou íon é o tamanho. Geralmente pensamos em átomos e íons como objetos esféricos e duros. Entretanto, de acordo com o modelo da mecânica quântica, os átomos e os íons não têm limites pontuais definidos nos quais a distribuição eletrônica torna-se zero. (Seção 6.5) As bordas dos átomos e íons são, portanto, bastante 'vagas'. Não obstante, podemos definir seus respectivos tamanhos de várias maneiras com base nas distâncias entre os átomos em várias situações.

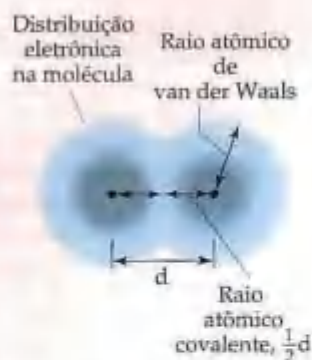



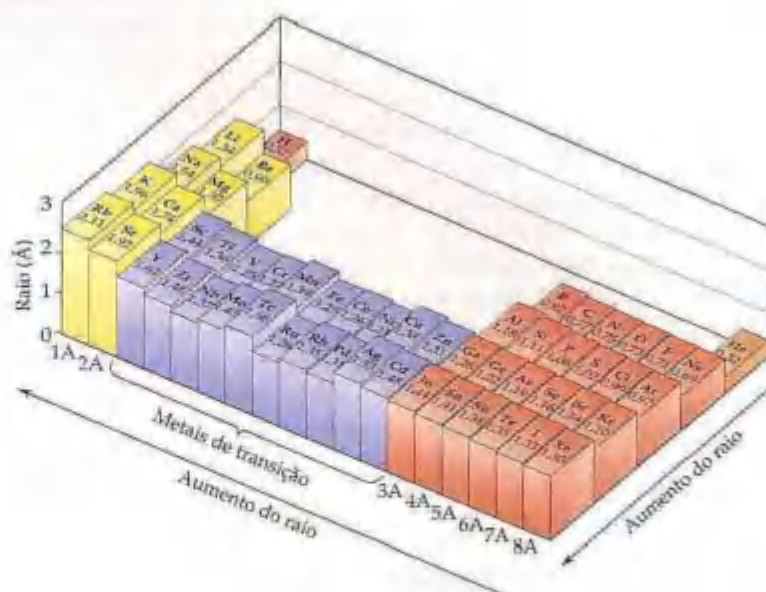
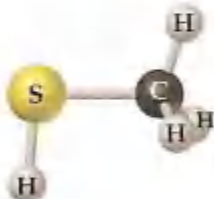
Figura 7.4 Ilustração da distinção entre raio atômico covalente e de van der Waals. Os valores dos raios atômicos covalente são obtidos a partir de medidas de distâncias interatômicas em compostos químicos.

Imagine um conjunto de átomos de argônio na fase gasosa. Quando os átomos colidem uns com os outros durante os movimentos, eles ricocheteiam, separando-se — como bolas de bilhar. Isso acontece porque as nuvens eletrônicas dos átomos que estão colidindo não podem penetrar umas nas outras até certa quantidade significativa. As distâncias mais próximas separando os núcleos durante tais colisões determinam o raio *aparente* dos átomos de argônio. Podemos chamar esses raios de *raios não-ligantes* de um átomo.

Quando dois átomos estão quimicamente ligados, como na molécula de Cl_2, existe uma interação atrativa entre eles, que os leva a uma ligação química. Abordaremos a natureza de tais ligações no Capítulo 8. Para o momento, precisamos apenas compreender que essa interação atrativa coloca os dois átomos mais próximos do que eles estariam em uma colisão não-ligante. Podemos definir um raio atômico com base na distância que separa os núcleos dos átomos quando eles estão quimicamente ligados. Essa distância, chamada **raio ligante**, é menor que o raio não-ligante, como ilustrado na Figura 7.4. Os modelos de preenchimento de espaço, como os da Figura 1.1 ou Figura 2.20, usam o raio não-ligante (também chamado *raio de Van der Waals*) para determinar o tamanho dos átomos. Os raios atômicos ligantes (também chamados *raios covalentes*) são usados para determinar as distâncias entre seus centros.

Os cientistas têm desenvolvido uma variedade de métodos para medir as distâncias separando núcleos em moléculas. A partir de observações dessas distâncias em muitas moléculas, a cada elemento pode ser atribuído um raio covalente. Por exemplo, na molécula de I_2, observou-se que a distância separando os núcleos de iodo é 2,66 Å[1]. Com base nisso, podemos definir o raio covalente do iodo como 1,33 Å. Similarmente, a distância separando dois núcleos de carbono adjacentes no diamante, que é uma rede sólida tridimensional, é 1,54 Å; assim, ao raio covalente do carbono é atribuído o valor de 0,77 Å. Os raios de outros elementos podem ser definidos de maneira similar (Figura 7.5). (Para o hélio e o neônio, os raios ligantes devem ser estimados porque não existem combinações químicas conhecidas.)

Os raios atômicos permitem-nos estimar os comprimentos de ligação entre diferentes elementos em moléculas. Por exemplo, o comprimento da ligação Cl — Cl no Cl_2 é 1,99 Å, logo se atribui um raio de 0,99 Å para o Cl. No composto CCl_4, o comprimento da ligação C — Cl é 1,77 Å, muito próximo da soma (0,77 + 0,99 Å) dos raios atômicos para C e Cl.

Figura 7.5 Raios atômicos de ligação para os primeiros 54 elementos da tabela periódica. A altura da barra para cada elemento é proporcional a seu raio, fornecendo uma vista dos raios em 'mapa de relevos'.

1 Lembre-se: o angström (1 Å = 10^{-10} m) é uma unidade métrica conveniente para medidas atômicas de comprimento. O angström *não* é uma unidade SI. A unidade SI mais comumente usada para tais medidas é o picômetro (1 pm = 10^{-12} m; 1Å = 100 pm).

COMO FAZER 7.1

O gás natural usado em aquecimentos e fogões residenciais não tem cheiro. Sendo que o vazamento de gás natural apresenta perigo de explosão ou sufocação, várias substâncias de mau cheiro lhe são adicionadas para permitir a detecção de um vazamento. Uma dessas substâncias é a metilmercaptana, CH_3SH, cuja estrutura está mostrada ao lado. Use a Figura 7.5 para prever os comprimentos das ligações C — S, C — H e S — H nessa molécula.

Solução

Análise e Planejamento: foram dadas três ligações específicas e a lista de raios atômicos. Admitiremos que os comprimentos de ligação são a soma dos raios dos átomos envolvidos.

Resolução: usando os raios para C, S e H da Figura 7.5, supomos:

Comprimento da ligação C — S = raio de C + raio de S
= 0,77 Å + 1,02 Å = 1,79 Å

Comprimento da ligação C — H = 0,77 Å + 0,37 Å = 1,14 Å

Comprimento da ligação S — H = 1,02 Å + 0,37 Å = 1,39 Å

Conferência: os comprimentos de ligação, na metilmercaptana, determinados experimentalmente são C — S = 1,82 Å, C — H = 1,10 Å e S — H = 1,33 Å. (Em geral, os comprimentos de ligação envolvendo o hidrogênio mostram maiores desvios dos valores previstos pela soma dos raios atômicos do que as ligações envolvendo metais maiores.)

PRATIQUE

Usando a Figura 7.5, faça a previsão de qual será maior, o comprimento de ligação P — Br no PBr_3 ou As — Cl no $AsCl_3$.

Respostas: o comprimento de ligação P — Br.

Tendências periódicas nos raios atômicos

Se examinarmos o 'mapa de ajuda' de raios atômicos na Figura 7.5, observaremos duas tendências interessantes nos dados:

1. Em cada coluna (grupo) o número atômico tende a crescer à medida que descemos. Essa tendência resulta basicamente do aumento do número quântico principal (*n*) dos elétrons mais externos. Conforme descemos em um grupo, os elétrons mais externos passam mais tempo afastados do núcleo, fazendo com que o átomo aumente de tamanho.
2. Em cada período o raio atômico tende a diminuir quando vamos da esquerda para a direita. O principal fator influenciando essa tendência é o aumento na carga nuclear efetiva (Z_{ef}) à medida que nos movemos ao longo do período. O aumento da carga nuclear efetiva atrai continuamente os elétrons, inclusive os mais externos, para perto do núcleo, fazendo com que o raio diminua.

COMO FAZER 7.2

Recorrendo à tabela periódica, organize (tanto quanto possível) os seguintes átomos em ordem crescente de tamanho: $_{15}P$, $_{16}S$, $_{33}As$, $_{34}Se$. (Os números atômicos dos elementos foram dados para ajudá-lo a localizá-los mais rapidamente na tabela periódica.)

Solução

Análise e Planejamento: dados os símbolos químicos de quatro elementos, podemos usar suas posições relativas na tabela periódica e as duas tendências que acabamos de relacionar para prever a ordem relativa de seus raios atômicos.

Resolução: observe que o P e o S estão no mesmo período da tabela periódica, com o S à direita do P. Portanto, esperamos que o raio de S seja menor que o de P. (O raio diminui à medida que vamos da esquerda para a direita.) Igualmente, espera-se que o raio de Se seja menor que o de As. Observamos também que As está imediatamente abaixo de P e que Se está imediatamente abaixo de S. Portanto, esperamos que o raio de As seja maior que o de P e que o raio de Se seja maior que o do S (os raios aumentam à medida que descemos em grupo). A partir dessas observações podemos concluir que os raios seguem a seguinte relação: S < P, P < As, S < Se e Se < As. Conseqüentemente, podemos concluir que S tem o menor raio dos quatro elementos e que As tem o maior.

Usando essas duas tendências gerais, não podemos determinar se P ou Se tem o maior raio; indo do P para o Se na tabela periódica, devemos descer (o raio tende a crescer) e ir para a direita (o raio tende a diminuir). Na Figura 7.5 vemos que o raio de Se (1,17 Å) é maior que o de P (1,10 Å). Se você examinar cuidadosamente a Figura 7.5, descobrirá que para os elementos representativos o aumento no raio na proporção que descemos na coluna tende a ser o maior efeito. Entretanto, existem exceções.

Conferência: da Figura 7.5, temos S (1,02 Å) < P(1,10 Å) < Se (1,17 Å) < As (1,19 Å).

PRATIQUE

Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raios atômicos: Na, Be, Mg.

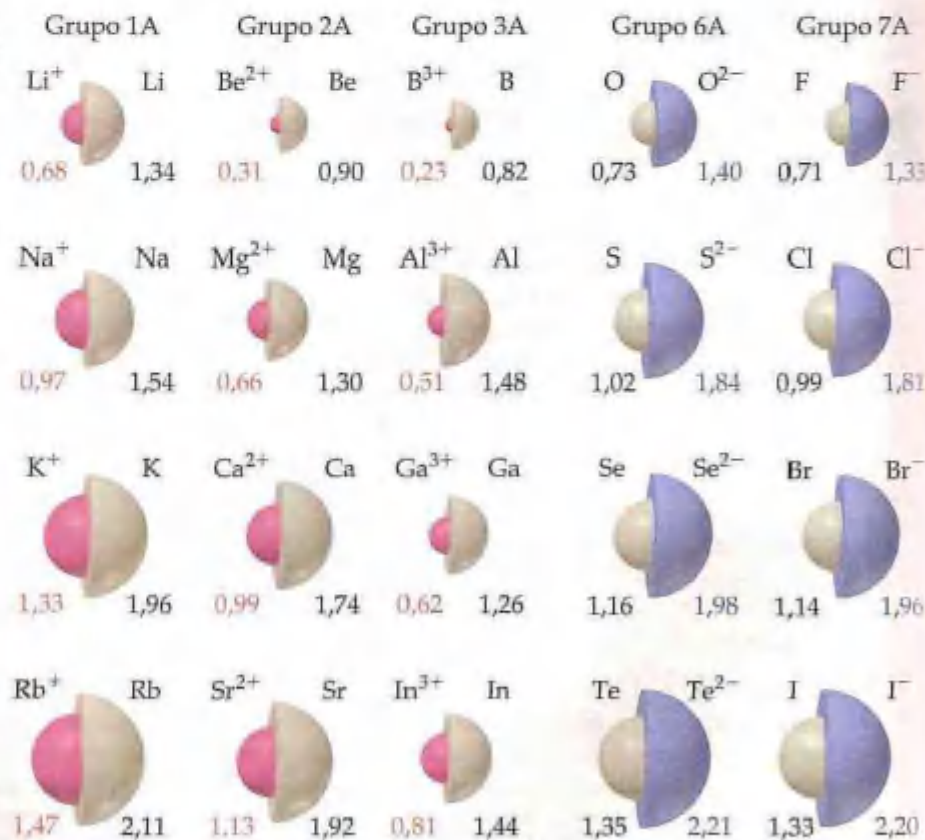
Resposta: Be < Mg < Na

Tendências nos tamanhos dos íons

Os tamanhos dos íons são baseados nas distâncias um do outro em compostos iônicos. Como o tamanho de um átomo, o tamanho de um íon depende de sua carga nuclear, do número de elétrons que ele possui e dos orbitais nos quais os elétrons de nível mais externo localizam-se. A formação de um cátion desocupa os orbitais mais extensos em relação ao espaço e também diminui as repulsões totais elétron–elétron. Como conseqüência, *os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem*, como ilustrado na Figura 7.6. O oposto é verdade para íons negativos (ânions). Quando elétrons são adicionados a um átomo neutro para formar um ânion, o aumento das repulsões elétron–elétron faz com que os elétrons se espalhem mais no espaço. Assim, *os ânions são maiores que os átomos que lhes dão origem*.

Para íons de mesma carga, o tamanho aumenta à medida que descemos um grupo na tabela periódica. Essa tendência é também vista na Figura 7.6. À medida que o número quântico principal do orbital mais externo ocupado de um íon aumenta, o tamanho dele próprio aumenta.

Grupo 1A		Grupo 2A		Grupo 3A		Grupo 6A		Grupo 7A	
Li^+ 0,68	Li 1,34	Be^{2+} 0,31	Be 0,90	B^{3+} 0,23	B 0,82	O 0,73	O^{2-} 1,40	F 0,71	F^- 1,33
Na^+ 0,97	Na 1,54	Mg^{2+} 0,66	Mg 1,30	Al^{3+} 0,51	Al 1,48	S 1,02	S^{2-} 1,84	Cl 0,99	Cl^- 1,81
K^+ 1,33	K 1,96	Ca^{2+} 0,99	Ca 1,74	Ga^{3+} 0,62	Ga 1,26	Se 1,16	Se^{2-} 1,98	Br 1,14	Br^- 1,96
Rb^+ 1,47	Rb 2,11	Sr^{2+} 1,13	Sr 1,92	In^{3+} 0,81	In 1,44	Te 1,35	Te^{2-} 2,21	I 1,33	I^- 2,20

Figura 7.6 Comparações dos raios, em Å, de átomos neutros e íons para vários dos grupos de elementos representativos.

COMO FAZER 7.3

Ordene os átomos e íons a seguir em ordem decrescente de tamanho: Mg^{2+}, Ca^{2+} e Ca.

Solução Os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem; logo, Ca^{2+} é menor que o átomo Ca. Como Ca está abaixo de Mg no grupo 2A da tabela periódica, Ca^{2+} é maior que Mg^{2+}. Conseqüentemente, $Ca > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

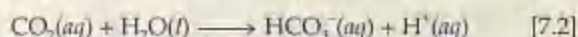
PRATIQUE

Qual dos seguintes átomos e íons é o maior: S^{2-}, S ou O^{2-}?
Resposta: S^{2-}

A química e a vida O tamanho iônico faz uma GRANDE diferença!

O tamanho iônico tem importante papel na determinação das propriedades de íons em solução. Por exemplo, uma pequena diferença no tamanho iônico é normalmente suficiente para um íon metálico ser biologicamente importante e um outro não o ser. Para ilustrar, vamos examinar a química biológica do íon de zinco (Zn^{2+}) e compará-lo com o íon de cádmio (Cd^{2+}).

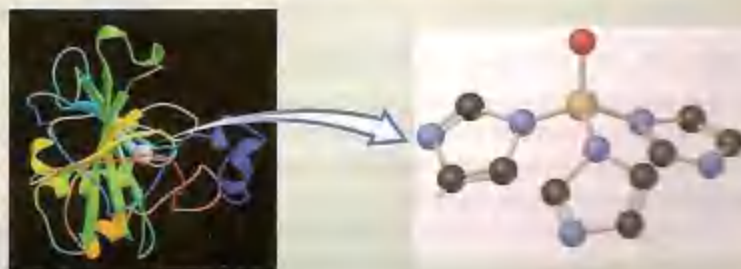
Lembre-se do quadro "Química e a vida" na Seção 2.7, que diz ser o zinco necessário em nossa dieta em microquantidades. O zinco é parte essencial de várias enzimas, as proteínas que facilitam ou regulam as velocidades de reações biológicas chave. Por exemplo, uma das mais importantes enzimas que contêm zinco é a *anidrase carbônica*. Essa enzima é encontrada nos glóbulos vermelhos do sangue. Sua função é formar o íon de bicarbonato (HCO_3^-):

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \qquad [7.2]$$

Você pode estar surpreso em saber que nosso organismo precisa de enzima para uma reação tão simples. Na ausência da anidrase carbônica, no entanto, o CO_2 produzido nas células, quando elas estão oxidando a glicose ou outros combustíveis em exercícios vigorosos, seria eliminada demasiadamente devagar. Cerca de 20% do CO_2 produzido pelo metabolismo celular se liga à hemoglobina e é levado aos pulmões, onde é expelido. Cerca de 70% do CO_2 produzido é convertido em íon de bicarbonato pela ação da anidrase carbônica. Como o CO_2 foi convertido em íon bicarbonato, ele se mistura ao plasma sangüíneo e naturalmente é passado pelos pulmões no caminho inverso da Equação 7.2. Esses processos são ilustrados na Figura 7.7. Na ausência do zinco, a anidrase carbônica seria inativa, e isso resultaria em sérios desequilíbrios na quantidade de CO_2 presente no sangue.

O zinco é também encontrado em várias outras enzimas, incluindo algumas encontradas no fígado e rins. É obviamente um elemento essencial. Em contraste, o cádmio, vizinho do zinco no grupo 2B, é extremamente tóxico aos humanos. Por que esses dois elementos são tão diferentes? Ambos ocorrem como íons 2+, mas Zn^{2+} menor que Cd^{2+}. O raio de Zn^{2+} é de 0,74 Å, o de Cd^{2+} de 0,95 Å. Essa diferença pode ser a causa de tão dramática inversão de propriedades biológicas? A resposta é que, embora o tamanho não seja o único fator, ele é muito importante. Na enzima anidrase carbônica o íon Zn^{2+} é encontrado ligado eletrostaticamente a átomos de proteína, como mostrado na Figura 7.8. Ocorre que Cd^{2+} se liga neste mesmo lugar preferencialmente sobre Zn^{2+}, dessa forma o substituindo. Quando Cd^{2+} está presente em vez de Zn^{2+}, no entanto, a reação de CO_2 com água não é facilitada. Mais seriamente, Cd^{2+} inibe reações que são essenciais ao funcionamento dos rins. Além disso, o cádmio é um veneno cumulativo; a exposição crônica em níveis até bem baixos por período longo leva ao envenenamento.

Pulmão | Vasos sangüíneos | Tecido
CO_2, Hemoglobina, Células de glóbulos vermelhos, O_2, CO_2, H_2O, CO_2, H_2O, HCO_3^-, Anidrase carbônica

Figura 7.7 Ilustração do fluxo de CO_2 dos tecidos para os vasos sangüíneos e, conseqüentemente, aos pulmões. Cerca de 20% do CO_2 se liga à hemoglobina e é liberado nos pulmões. Cerca de 70% é convertido pela anidrase carbônica em íons HCO_3^-, que permanecem no plasma sangüíneo até uma reação reversa liberar CO_2 nos pulmões. Pequenas quantidades de CO_2 simplesmente se dissolvem no plasma sangüíneo e são liberadas nos pulmões.

Figura 7.8 A molécula da anidrase carbônica (mais à esquerda) catalisa a reação entre CO_2 e a água para formar HCO_3^-. A fita representa a cobertura da cadeia de proteína. O 'sítio ativo' da enzima (à direita) é onde a reação ocorre. Os átomos de H foram excluídos para maior clareza. Desse modo, a esfera vermelha representa o oxigênio de uma molécula de água que está ligada ao zinco. A água é substituída pelo CO_2 na reação. As ligações saindo dos anéis de cinco membros se unem ao sítio ativo da proteína.

O efeito da variação da carga nuclear nos raios iônicos é visto na variação dos raios em uma **série isoeletrônica** de íons. O termo *isoeletrônico* significa que os íons possuem o mesmo número de elétrons. Por exemplo, cada íon na série O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+} e Al^{3+} tem dez elétrons. A carga nuclear nessa série aumenta continuamente na ordem listada. (Lembre-se de que a carga no núcleo de um átomo ou íon monoatômico é dada pelo número atômico do elemento.) Uma vez que o número de elétrons permanece constante, o raio do íon diminui com o aumento da carga nuclear, à medida que os elétrons estão mais fortemente presos ao núcleo:

—— Aumentando a carga nuclear ——→

O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
1,40 Å	1,33 Å	0,97 Å	0,66 Å	0,51 Å

—— Diminuindo o raio iônico ——→

Observe as posições desses elementos na tabela periódica e também seus números atômicos. Os ânions não-metálicos antecedem o gás nobre Ne na tabela. Os cátions metálicos estão logo após o Ne. O oxigênio, o maior íon nessa série isoeletrônica, tem o menor número atômico, 8. O alumínio, o menor desses íons, tem o maior número atômico, 13.

COMO FAZER 7.4

Coloque os íons S^{2-}, Cl^-, K^+ e Ca^{2+} em ordem decrescente de tamanho.

Solução Essa é uma série isoeletrônica de íons, com todos eles tendo 18 elétrons. Em tais séries, o tamanho diminui conforme a carga nuclear (número atômico) do íon aumenta. Os números atômicos dos íons são S (16), Cl (17), K (19) e Ca (20). Portanto, os íons diminuem de tamanho na ordem: $S^{2-} > Cl^- > K^+ > Ca^{2+}$.

PRATIQUE

Qual dos seguintes íons é o maior, Rb^+, Sr^{2+} ou Y^{3+}?

Resposta: Rb^+

7.4 Energia de ionização

ANIMAÇÕES
Ganho e perda de elétrons, Energia de ionização, Tendências periódicas: energia de ionização

ATIVIDADE
Energia de ionização

A facilidade com que os elétrons podem ser removidos de um átomo é um indicador importante do comportamento químico dele. A **energia de ionização** de um átomo ou íon é a mínima necessária para remover um elétron de um átomo ou íon gasoso isolado em seu estado fundamental. A *primeira energia de ionização*, I_1, é a energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo neutro. Por exemplo, a primeira energia de ionização para o átomo de sódio é a energia necessária para o seguinte processo:

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad [7.3]$$

A *segunda energia de ionização*, I_2, é a energia necessária para remover o segundo elétron, e assim por diante, para remoções de elétrons adicionais. Portanto, I_2, para o átomo de sódio, é a energia associada com o seguinte processo:

$$Na^+(g) \longrightarrow Na^{2+}(g) + e^- \qquad [7.4]$$

Quanto maior a energia de ionização, mais difícil a remoção de um elétron.

Variações nas energias de ionização sucessivas

As energias de ionização para os elementos do sódio até o argônio estão relacionadas na Tabela 7.2. Observe que elas aumentam de magnitude à medida que os elétrons são removidos: $I_1 < I_2 < I_3$ etc. Essa tendência ocorre porque, com cada remoção sucessiva, um elétron é afastado de um íon cada vez mais positivo, necessitando, por isso, de cada vez mais energia.

A segunda característica importante da Tabela 7.2 é o aumento brusco na energia de ionização, que ocorre quando um elétron do nível mais interno é removido. Por exemplo, considere o silício, cuja configuração eletrônica é $1s^22s^22p^63s^23p^2$ ou [Ne] $3s^23p^2$.

TABELA 7.2 Valores das energias de ionização sucessivas, I, para os elementos do sódio até o argônio (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560			elétrons dos níveis mais internos		
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100
Cl	1.251	2.300	3.820	5.160	6.540	9.460	11.000
Ar	1.521	2.670	3.930	5.770	7.240	8.780	12.000

As energias de ionização aumentam continuamente de 786 para 4.360 kJ/mol para a perda de quatro elétrons nos subníveis. A remoção do quinto elétron, que vem do subnível $2p$, requer uma quantidade muito maior de energia: 16.100 kJ/mol. O grande aumento da energia ocorre porque os elétrons $2p$ do nível mais interno estão muito mais próximos do núcleo e sofrem carga nuclear efetiva maior que os elétrons $3s$ e $3p$ do nível de valência.

Cada elemento exibe um aumento maior na energia de ionização quando os elétrons são removidos de seu cerne de gás nobre. Essa observação ampara a idéia de que apenas os elétrons mais externos, aqueles além do cerne de gás nobre, estão envolvidos no compartilhamento e transferência de elétrons que dão origem às ligações e reações químicas. Os elétrons mais internos estão ligados muito fortemente ao núcleo para serem perdidos pelo átomo ou até compartilhados com outro átomo.

COMO FAZER 7.5

Três elementos estão indicados na tabela periódica à esquerda. Baseado em suas localizações, determine qual terá a segunda maior energia de ionização.

Solução

Análise e Planejamento: as localizações dos elementos na tabela periódica permitem-nos determinar as configurações eletrônicas dos elementos. As maiores energias de ionização envolvem a remoção dos elétrons mais internos. Portanto, devemos procurar primeiro por um elemento com apenas um elétron no nível mais externo.

Resolução: o elemento no grupo 1A (Na), indicado pelo quadrado vermelho, tem apenas um elétron mais externo. A segunda energia de ionização desse elemento está associada, conseqüentemente, com a remoção de um elétron do cerne. Os outros elementos indicados têm dois ou mais elétrons mais externos. Portanto, o sódio tem a segunda maior energia de ionização.

Conferência: se consultarmos um manual de química, do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, encontraremos os seguintes valores para as segundas energias de ionização (I_2) dos elementos: Ca (1.145 kJ/mol) < S (2.251 kJ/mol) < Na (4.562 kJ/mol).

PRATIQUE

Quem terá a maior terceira energia de ionização, Ca ou S?

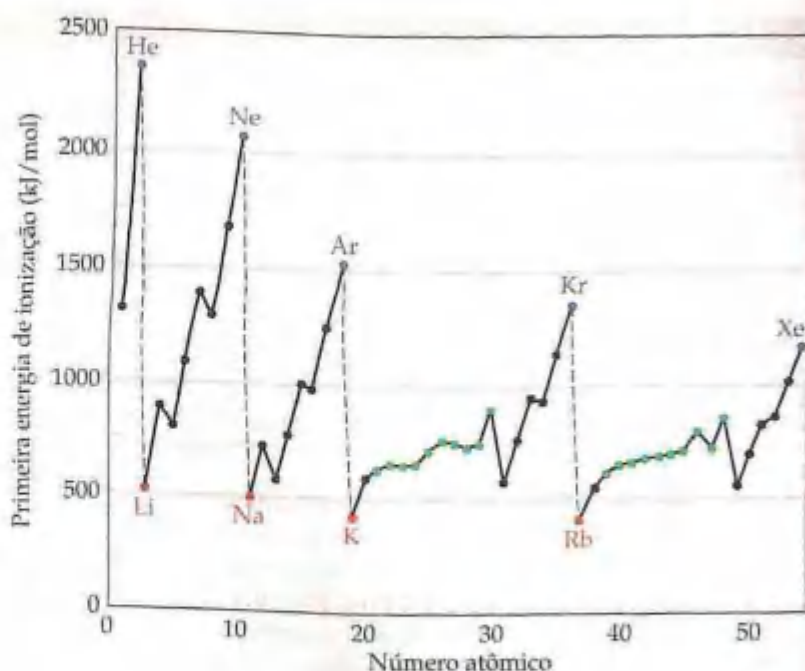
Resposta: Ca, porque a terceira energia de ionização é um elétron de cerne.

Tendências periódicas nas primeiras energias de ionização

Temos visto que a energia de ionização para certo elemento aumenta à medida que removemos elétrons sucessivamente. Quais as tendências que observamos nas energias de ionização conforme passamos de um elemento para outro na tabela periódica? A Figura 7.9 mostra um gráfico de I_1 *versus* número atômico para os primeiros 54 elementos. As importantes tendências são como se seguem:

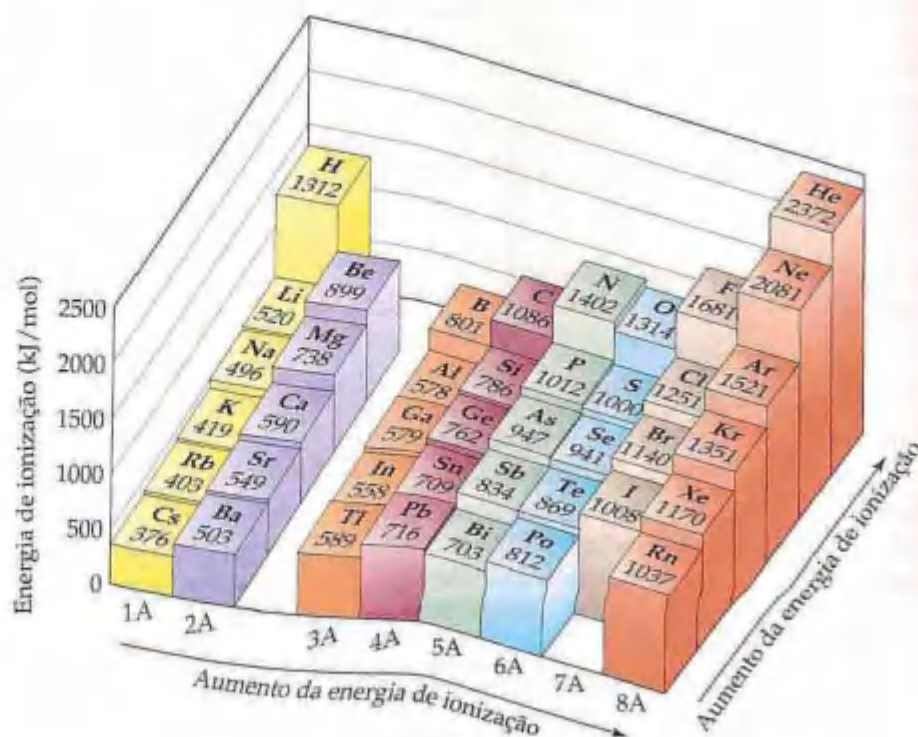
1. Em cada período, I_1 geralmente aumenta com o aumento do número atômico. Os metais alcalinos têm a menor energia de ionização em cada período e os gases nobres, as maiores. Existem pequenas irregularidades nessa tendência que abordaremos em breve.
2. Em cada grupo a energia de ionização geralmente diminui com o aumento do número atômico. Por exemplo, as energias de ionização dos gases nobres seguem a seguinte ordem He > Ne > Ar > Kr > Xe.

Figura 7.9 Primeira energia de ionização *versus* número atômico. Os pontos vermelhos marcam o início de um período (metais alcalinos), e os pontos azuis, o fim de um período (gases nobres). Os pontos verdes indicam os elementos situados entre os metais alcalinos e os gases nobres ao longo de cada período da tabela periódica.

ATIVIDADE
Primeiras energias de ionização

3. Os elementos representativos apresentam uma maior faixa de valores de I_1 que os elementos metálicos de transição. Em geral, as energias de ionização dos elementos de transição aumentam vagarosamente na medida em que vamos da esquerda para a direita em um período. Os metais do bloco *f*, os quais não estão mostrados na Figura 7.9, também apresentam apenas uma pequena variação nos valores de I_1.

Informações adicionais sobre as tendências periódicas nas primeiras energias de ionização dos elementos representativos são ilustradas na Figura 7.10.

Normalmente, os menores átomos têm energias de ionização maiores. Os fatores que influenciam o tamanho atômico também influenciam as energias de ionização. A energia necessária para remover um elétron de um nível mais externo depende tanto da carga nuclear efetiva quanto da distância média do elétron ao núcleo. À medida que essa atração aumenta, torna-se mais difícil remover o elétron e, assim, a energia de ionização aumenta.

Figura 7.10 As primeiras energias de ionização para os elementos representativos nos primeiros seis períodos. A energia de ionização geralmente aumenta da esquerda para a direita e diminui de cima para baixo. A energia de ionização do astato não foi determinada.

Conforme nos movemos por um período, existe tanto aumento na carga nuclear efetiva quanto diminuição no raio atômico, fazendo com que a energia de ionização aumente. Entretanto, à proporção que descemos em uma coluna, o raio atômico aumenta, enquanto a carga nuclear efetiva varia pouco. Portanto, a atração entre o núcleo e os elétrons diminui, provocando diminuição na energia de ionização.

As irregularidades dentro de um dado período são um pouco sutis, mas são explicadas facilmente. Por exemplo, a diminuição na energia de ionização do berílio ($[He]2s^2$) ao boro ($[He]2s^22p^1$) ocorre porque os elétrons no orbital preenchido $2s$ são mais eficientes em blindar os elétrons no subnível $2p$ do que são em se blindarem. Essa é essencialmente a mesma razão pela qual os orbitais $2p$ de átomos polieletrônicos apresentam energia mais alta que o $2s$ (Figura 6.22). A diminuição na energia de ionização quando passamos do nitrogênio ($[He]2s^22p^3$) para o oxigênio ($[He]2s^22p^4$) é relativa à repulsão dos elétrons emparelhados na configuração p^4. (Lembre-se de que, de acordo com a regra de Hund, cada elétron na configuração p^3 localiza-se em diferentes orbitais p.)

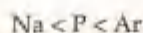
COMO FAZER 7.6

Recorrendo a uma tabela periódica, ordene os seguintes átomos em ordem crescente de primeira energia de ionização: Ne, Na, P, Ar, K.

Solução

Análise e Planejamento: foram dados os símbolos químicos de cinco elementos. Para colocá-los em ordem crescente de primeira energia de ionização, precisamos localizar cada elemento na tabela periódica. Podemos, então, usar as posições relativas e as tendências nas primeiras energias de ionização para determinar suas ordens.

Resolução: a energia de ionização cresce conforme vamos da esquerda para a direita em um período. Ela diminui à medida que descemos um grupo. Uma vez que Na, P e Ar estão no mesmo período da tabela periódica, esperamos que I_1 varie na ordem

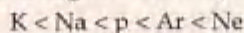
$$Na < P < Ar$$

Como Ne está acima de Ar no grupo 8A, esperamos que Ne exiba a maior primeira energia de ionização:

$$Ar < Ne$$

Da mesma maneira, K é o metal alcalino diretamente abaixo de Na no grupo 1A, de forma que esperamos que a I_1 para o K seja menor que aquela para o sódio:

$$K < Na$$

A partir dessas observações, concluímos que as energias de ionização seguem a seguinte ordem:

$$K < Na < p < Ar < Ne$$

Conferência: os valores mostrados na Figura 7.10 confirmam essa previsão.

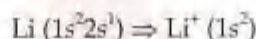
PRATIQUE

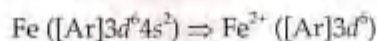
Baseado nas tendências abordadas nesta seção, determine qual dos seguintes átomos — B, Al, C ou Si — tem a menor primeira energia de ionização e qual tem a maior.

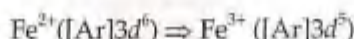
Resposta: o Al tem a mais baixa, e o C, a mais alta.

Configurações eletrônicas de íons

Quando elétrons são removidos de um átomo para formar um cátion, eles são sempre removidos primeiro do orbital com o maior número quântico principal disponível, n. Por exemplo, quando um elétron é removido de um átomo de lítio ($1s^22s^1$), é o elétron $2s^1$ que é removido:

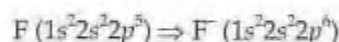
$$Li\ (1s^22s^1) \Rightarrow Li^+\ (1s^2)$$

Da mesma forma, quando dois elétrons são removidos do Fe ($[Ar]3d^64s^2$), eles são os elétrons $4s^2$:

$$Fe\ ([Ar]3d^64s^2) \Rightarrow Fe^{2+}\ ([Ar]3d^6)$$

Se um elétron adicional é removido, formando Fe^{3+}, ele virá de um orbital $3d$ porque todos os orbitais com $n = 4$ estão vazios:

$$Fe^{2+}([Ar]3d^6) \Rightarrow Fe^{3+}\ ([Ar]3d^5)$$

Pode parecer estranho que os elétrons $4s$ sejam removidos antes dos elétrons $3d$ na formação de cátions de metais de transição. Afinal, quando escrevemos as configurações eletrônicas, os elétrons $4s$ são adicionados antes dos

elétrons 3*d*. Entretanto, ao escrever as configurações eletrônicas para os átomos, estamos utilizando um processo imaginário no qual passamos pela tabela periódica de um elemento para outro. Ao fazer isso, não estamos apenas adicionando um elétron, mas também um próton ao núcleo, para que a identidade do elemento mude. Na ionização não revertemos esse processo porque os elétrons, mas não os prótons, são removidos.

Quando os elétrons são adicionados a um átomo para formar um ânion, eles são adicionados a um orbital vazio ou parcialmente preenchido com os mais baixos valores de *n* disponíveis. Por exemplo, quando um elétron é adicionado a um átomo de flúor para formar um íon F^-, o elétron entra em uma vaga remanescente no subnível 2*p*:

$$F\ (1s^2 2s^2 2p^5) \Rightarrow F^-\ (1s^2 2s^2 2p^6)$$

COMO FAZER 7.7

Escreva as configurações eletrônicas para **(a)** o íon Ca^{2+}; **(b)** o íon Co^{3+} e **(c)** o íon S^{2-}.

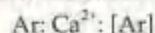
Solução

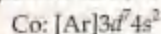
Análise e Planejamento: pede-se para escrever as configurações eletrônicas para vários íons. Para fazermos isso, primeiro escrevemos a configuração eletrônica do átomo original. Então removemos os elétrons para formar os cátions ou adicionamos elétrons para formar os ânions. Os elétrons são anteriormente removidos dos orbitais com maiores valores de *n*. Eles são adicionados a um orbital vazio ou parcialmente preenchido com os menores valores de *n*.

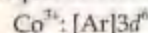
Resolução: (a) O cálcio (número atômico 20) tem configuração eletrônica de:

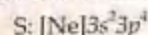
$$Ca: [Ar]4s^2$$

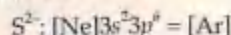
Para formar um íon 2+, os dois elétrons mais externos devem ser removidos fornecendo um íon que é isoeletrônico com:

$$Ar: Ca^{2+}: [Ar]$$

(b) O cobalto (número atômico 27) tem configuração eletrônica de:

$$Co: [Ar]3d^7 4s^2$$

Para formar um íon 3+, três elétrons devem ser removidos. Como abordado no texto anterior a este quadro, os elétrons 4*s* são removidos antes dos elétrons 3*d*. Conseqüentemente, o íon Co^{3+} tem configuração eletrônica de:

$$Co^{3+}: [Ar]3d^6$$

(c) O enxofre (número atômico 16) tem configuração eletrônica de:

$$S: [Ne]3s^2 3p^4$$

Para formar um íon 2–, dois elétrons devem ser adicionados. Existe espaço para dois elétrons adicionais nos orbitais 3*p*. Portanto, o íon S^{2-} tem configuração eletrônica de:

$$S^{2-}: [Ne]3s^2 3p^6 = [Ar]$$

PRATIQUE

Escreva a configuração eletrônica para **(a)** o íon Ga^{3+}; **(b)** o íon Cr^{3+} e **(c)** o íon Br^-.

Respostas: **(a)** $[Ar]3d^{10}$; **(b)** $[Ar]3d^3$; **(c)** $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6 = [Kr]$

7.5 Afinidades eletrônicas

A energia de ionização mede a energia associada com a remoção de elétrons de um átomo para formar íons carregados positivamente. Por exemplo, a primeira energia de ionização do Cl(*g*), 1.251 kJ/mol, é a variação de energia associada com o seguinte processo:

$$\textit{Energia de ionização}: Cl(g) \longrightarrow Cl^+(g) + e^- \quad \Delta E = 1.251\ kJ/mol \qquad [7.5]$$

$$[Ne]3s^2 3p^5 \qquad [Ne]3s^2 3p^4$$

O valor positivo da energia de ionização significa que a energia deve ser fornecida ao átomo para que o elétron seja removido.

Além disso, muitos átomos podem ganhar elétrons para formar íons carregados negativamente. A variação de energia que ocorre quando um elétron é adicionado a um átomo gasoso chama-se **afinidade eletrônica** porque ela mede a atração, ou *afinidade*, de um átomo pelo elétron adicionado. Para muitos átomos, a energia é liberada quan-

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H −73							He >0
Li −60	Be >0	B −27	C −122	N >0	O −141	F −328	Ne >0
Na −53	Mg >0	Al −43	Si −134	P −72	S −200	Cl −349	Ar >0
K −48	Ca −2	Ga −30	Ge −119	As −78	Se −195	Br −325	Kr >0
Rb −47	Sr −5	In −30	Sn −107	Sb −103	Te −190	I −295	Xe >0

Figura 7.11 Afinidades eletrônicas em kJ/mol para os elementos representativos dos primeiros cinco períodos da tabela periódica. Quanto mais negativa a afinidade eletrônica, maior a atração do átomo por um elétron. Uma afinidade eletrônica > 0 indica que o íon negativo é mais alto em energia que o átomo ou o elétron separadamente.

do um elétron é adicionado. Por exemplo, a adição de um elétron ao átomo de cloro é acompanhada por uma variação de energia de –349 kJ/mol, o sinal negativo indicando que a energia é liberada durante o processo. Conseqüentemente, dizemos que a afinidade eletrônica do Cl é –349 kJ/mol:[2]

$$\textit{Afinidade eletrônica: } Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta E = -349 \text{ kJ/mol} \qquad [7.6]$$

$[Ne]3s^23p^5 \qquad [Ne]3s^23p^6$

É importante entender as diferenças entre energia de ionização e afinidade eletrônica: a energia de ionização mede a facilidade com que um átomo *perde* um elétron, enquanto a afinidade eletrônica mede a facilidade com que um átomo *ganha* um elétron.

Quanto maior a atração entre determinado átomo e um elétron adicionado, mais negativa será a afinidade eletrônica do átomo. Para alguns elementos, como os gases nobres, a afinidade eletrônica tem valor positivo, significando que o ânion tem energia mais alta do que os átomos e elétrons separados:

$$Ar(g) + e^- \longrightarrow Ar^-(g) \qquad \Delta E > 0 \qquad [7.7]$$

$[Ne]3s^23p^6 \qquad [Ne]3s^23p^64s^1$

Como $\Delta E > 0$, o íon Ar^- é instável e não se forma.

A Figura 7.11 mostra as afinidades eletrônicas para os elementos representativos dos primeiros cinco períodos da tabela periódica. A afinidade eletrônica, geralmente, torna-se cada vez mais negativa à proporção que caminhamos em direção aos halogênios. Os halogênios, que têm um elétron a menos para preencher completamente o subnível *p*, apresentam as afinidades eletrônicas mais negativas. Ao ganhar um elétron, um átomo de halogênio forma um íon negativo estável que tem a configuração de um gás nobre (Equação 7.6). Entretanto, a adição de um elétron a um gás nobre necessitaria que esse elétron fosse colocado em um subnível de mais alta energia (Equação 7.7). Ocupar um subnível de mais alta energia é energeticamente muito desfavorável; assim, a afinidade eletrônica é altamente positiva. As afinidades eletrônicas do Be e do Mg são positivas pela mesma razão; o elétron adicionado estaria localizado em um subnível *p* anteriormente vazio que é de mais alta energia.

As afinidades eletrônicas dos elementos do grupo 5A (N, P, As, Sb) são também interessantes. Uma vez que esses elementos têm subníveis *p* preenchidos pela metade, o elétron adicionado deve entrar em um orbital que já está ocupado, resultando em repulsões elétron–elétron maiores. Como resultado, esses elementos têm afinidades eletrônicas que são ou positivas (N) ou menos negativas que as de seus vizinhos à esquerda (P, As, Sb).

As afinidades eletrônicas não variam muito à medida que descemos um grupo. Por exemplo, considere as afinidades eletrônicas dos halogênios (Figura 7.11). Para o F, o elétron adicionado entra em um orbital 2*p*, para o cloro em um orbital 3*p*, para o Br em um orbital 4*p*, e assim por diante. Conforme passamos do F para o I, dessa forma reduzindo as repulsões elétron–elétron. Uma atração elétron–núcleo é, portanto, contrabalançada por menores repulsões elétron–elétron.

---

2 Duas convenções de sinal são usadas para a afinidade eletrônica. Na maioria dos livros introdutórios, incluindo este, a convenção de sinal termodinâmico é usada da seguinte maneira: um sinal negativo indica que a adição de um elétron é um processo exotérmico, como na afinidade eletrônica dada para o cloro, –349 kJ/mol. Historicamente, entretanto, a afinidade eletrônica tem sido definida como a energia liberada quando um elétron é adicionado a um átomo ou íon gasoso. Como 349 kJ/mol são *liberados* quando um elétron é adicionado ao Cl(*g*), a afinidade eletrônica por essa convenção seria +349 kJ/mol.

Figura 7.12 Tabela periódica, mostrando metais, metalóides, não-metais e tendências no caráter metálico.

7.6 Metais, não-metais e metalóides

Os conceitos de raios atômicos, energias de ionização e afinidades eletrônicas são propriedades de átomos individuais. Com a exceção dos gases nobres, entretanto, nenhum dos elementos existe na natureza como átomo individual. Para se obter um entendimento mais amplo das propriedades dos elementos, devemos também examinar as tendências periódicas que envolvem conjuntos grandes de átomos.

Os elementos podem ser agrupados de modo mais amplo nas categorias de metais, não-metais e metalóides. (Seção 2.5) Essa classificação é mostrada na Figura 7.12. Aproximadamente três quartos dos elementos são metais, situados na parte esquerda e no meio da tabela. Os não-metais estão localizados no canto direito superior, e os metalóides entre os metais e os não-metais. O hidrogênio, localizado no canto esquerdo superior, é um não-metal. Essa é a razão pela qual o hidrogênio é colocado à parte dos elementos do grupo 1A. Algumas das propriedades distintas dos metais e dos não-metais estão resumidas na Tabela 7.3.

Quanto mais um elemento exibe as propriedades físicas e químicas de metais, maior seu **caráter metálico**. Similarmente, podemos falar de *caráter não-metálico* de um elemento. Como indicado na Figura 7.12, o caráter metálico geralmente aumenta à proporção que descemos em uma coluna da tabela periódica e diminui à medida que vamos da esquerda para a direita em um período. Vamos agora examinar a relação mais próxima que existe entre as configurações eletrônicas e as propriedades dos metais, não-metais e metalóides.

Metais

Muitos elementos metálicos exibem um lustro brilhoso característico de metais (Figura 7.13). Os metais conduzem calor e eletricidade. São maleáveis (podem ser transformados em folhas finas) e dúcteis (podem ser transformados em fios). Todos são sólidos à temperatura ambiente com exceção do mercúrio (ponto de fusão = −39 °C), que é um líquido. Dois deles fundem-se a temperaturas um pouco acima da temperatura ambiente: césio a 28,4 °C e gálio a 29,8 °C. No outro extremo, muitos metais fundem a temperaturas muito mais altas. Por exemplo, o cromo funde a 1.900 °C.

TABELA 7.3 Propriedades características dos metais e dos não-metais

Metais	Não-metais
Têm brilho; várias cores, embora a maioria seja prateada.	Não têm brilho; várias cores.
Os sólidos são maleáveis e dúcteis.	Sólidos são geralmente quebradiços; alguns são duros e outros macios.
Bons condutores de calor e eletricidade.	Pobres condutores de calor e eletricidade.
Muitos óxidos metálicos são sólidos iônicos básicos.	Muitos óxidos não metálicos são substâncias moleculares que formam soluções ácidas.
Tendem a formar cátions em soluções aquosas.	Tendem a formar ânions ou oxiânions em soluções aquosas.

Os metais tendem a ter baixas energias de ionização e, portanto, tendem a formar íons positivos com relativa facilidade. Como resultado, os metais são oxidados (perdem elétrons) quando sofrem reações químicas. A relativa facilidade de oxidação dos metais comuns foi discutida anteriormente, na Seção 4.6. Como observamos na ocasião, muitos metais são oxidados por uma variedade de substâncias comuns, incluindo O_2 e ácidos.

A Figura 7.14 mostra as cargas de alguns íons comuns. Como observamos na Seção 2.7, as cargas dos metais alcalinos são sempre 1+ e as dos metais alcalinos terrosos, sempre 2+ em seus compostos. Para cada um desses grupos, os elétrons *s* mais externos são facilmente perdidos, gerando uma configuração eletrônica de gás nobre. As cargas dos íons de metais de transição não seguem um padrão óbvio. Muitos íons de metais de transição têm cargas 2+, mas 1+ e 3+ são também encontradas. Um dos aspectos característicos dos metais de transição é que eles podem formar mais de um íon positivo. Por exemplo, o ferro pode ser 2+ em alguns compostos e 3+ em outros.

Figura 7.13 Objetos metálicos são rapidamente reconhecidos por seu brilho característico.

Os compostos de metais e não-metais tendem a ser substâncias iônicas. Por exemplo, muitos óxidos metálicos e haletos metálicos são sólidos iônicos. Para ilustrar, a reação entre o níquel metálico e o oxigênio produz óxido de níquel, um sólido iônico contendo íons Ni^{2+} e O^{2-}:

$$2Ni(s) + O_2(g) \longrightarrow 2NiO(s) \qquad [7.8]$$

Os óxidos são particularmente importantes devido à grande abundância de oxigênio em nosso ambiente.

ANIMAÇÃO
Tendências periódicas: comportamento ácido-base de óxidos

Muitos óxidos metálicos são básicos. Os que se dissolvem em água reagem para formar hidróxidos, como nos seguintes exemplos:

$$\text{Óxido metálico} + \text{água} \longrightarrow \text{hidróxido metálico}$$

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) \qquad [7.9]$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) \qquad [7.10]$$

A basicidade dos óxidos metálicos deve-se ao íon óxido, que reage com água de acordo com as seguintes reações iônicas simplificadas:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) \qquad [7.11]$$

Os óxidos metálicos demonstram também suas basicidades reagindo com ácidos para formar sais e água, como ilustrado na Figura 7.15:

$$\text{Óxido metálico} + \text{ácido} \longrightarrow \text{sal} + \text{água}$$

$$NiO(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow NiCl_2(aq) + H_2O(l) \qquad [7.12]$$

Figura 7.14 As cargas de alguns íons comuns encontrados em compostos iônicos. Note que a linha em escada que divide os metais dos não-metais também separa cátions de ânions.

Figura 7.15 (a) Óxido de níquel (NiO), ácido nítrico (HNO_3) e água. (b) NiO é insolúvel em água mas reage com HNO_3 para formar uma solução verde de $Ni(NO_3)_2$.

Contrariamente, veremos em breve que os óxidos não-metálicos são ácidos, dissolvendo-se em água para formar soluções ácidas e reagindo com bases para formar sais.

COMO FAZER 7.8

(a) Você esperaria o óxido de alumínio ser um sólido, um líquido ou um gás à temperatura ambiente? **(b)** Escreva a equação química balanceada para a reação do óxido de alumínio com ácido nítrico.

Solução

Análise e Planejamento: são questionadas algumas propriedades físicas e químicas do óxido de alumínio, um composto de um metal e um não-metal.

Resolução: **(a)** Uma vez que o óxido de alumínio é um óxido de um metal, supomos que ele seja um sólido iônico. De fato ele é e tem um alto ponto de fusão, 2.072 °C.

(b) Em seus compostos o alumínio tem carga 3+, Al^{3+}; o íon óxido é O^{2-}. Conseqüentemente, a fórmula do óxido de alumínio é Al_2O_3. Os óxidos metálicos tendem a ser básicos e, portanto, reagir com ácidos para formar sais e água. Nesse caso, o sal é nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3$. A equação química balanceada é:

$$Al_2O_3(s) + 6HNO_3(aq) \longrightarrow 2Al(NO_3)_3(aq) + 3H_2O(l)$$

PRATIQUE

Escreva a equação química balanceada para a reação entre o óxido de cobre(II) e o ácido sulfúrico.

Resposta: $CuO(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CuSO_4(aq) + H_2O(l)$

Não-metais

Os não-metais variam muito na aparência (Figura 7.16). Eles não são brilhantes e, geralmente, são pobres condutores de calor e eletricidade. O ponto de fusão é freqüentemente mais baixo que o dos metais (apesar de o diamante, uma forma do carbono, fundir-se a 3.570 °C). Sete não-metais existem sob condições ordinárias como moléculas diatômicas. Cinco deles são gases (H_2, N_2, O_2, F_2 e Cl_2), um é um líquido (Br_2) e um é um sólido volátil (I_2). Os outros não-metais são sólidos que podem ser duros como o diamante ou maleáveis como o enxofre.

Figura 7.16 Não-metais variam muito em suas aparências. Aqui são mostrados (da direita para a esquerda, no sentido horário) o carbono como grafite, enxofre, fósforo branco (armazenado em água) e iodo.

Por causa de suas afinidades eletrônicas, os não-metais tendem a ganhar elétrons quando reagem com metais. Por exemplo, a reação do alumínio com o bromo produz brometo de alumínio, um composto iônico contendo o íon alumínio, Al^{3+}, e o íon brometo, Br^-:

$$2Al(s) + 3Br_2(l) \longrightarrow 2AlBr_3(s) \qquad [7.13]$$

Normalmente um não-metal ganhará elétrons suficientes para preencher completamente seu subnível p mais externo, fornecendo a configuração eletrônica de um gás nobre. Por exemplo, o átomo de bromo ganha um elétron para preencher seu subnível $4p$:

$$Br\ ([Ar]4s^2 3d^{10} 4p^5) \Rightarrow Br^-\ ([Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6)$$

(a)

(b)

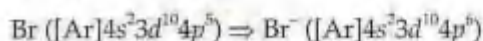
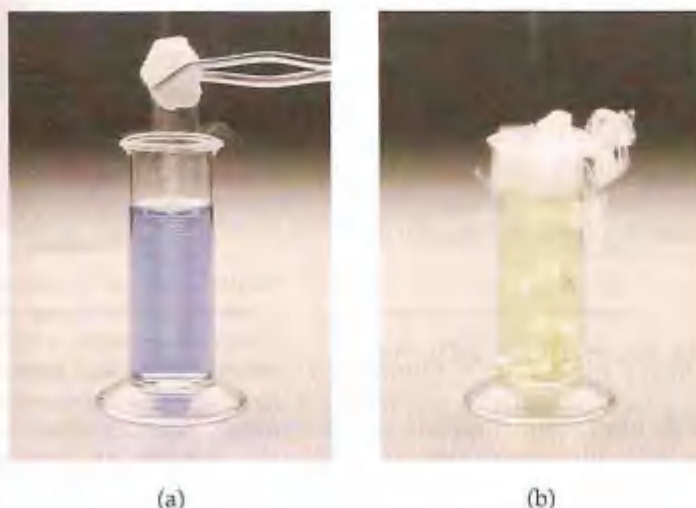



Figura 7.17 A reação de CO_2 com água. (a) A água se faz levemente básica e contém poucas gotas de azul de bromotimol, um indicador de ácido–base que é azul em solução básica. (b) Quando Gelo Seco™, $CO_2(s)$, é adicionado, a cor muda para amarelo, indicando uma solução ácida. A fumaça branca deve-se às gotículas de água condensadas do ar pelo frio gás de CO_2.

Os compostos constituídos unicamente de não-metais são substâncias moleculares. Por exemplo, óxidos, haletos e hidretos de não-metais são substâncias moleculares que tendem a ser gases, líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão à temperatura ambiente.

Muitos óxidos não-metálicos são ácidos; os que se dissolvem em água reagem para formar ácidos, como nos seguintes exemplos:

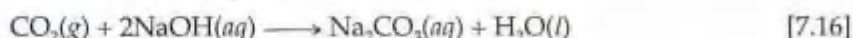
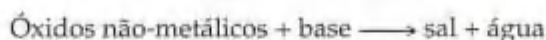
$$\text{Óxidos não-metálicos} + \text{água} \longrightarrow \text{ácido}$$

$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(aq) \qquad [7.14]$$

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq) \qquad [7.15]$$

A reação de dióxido de carbono com água (Figura 7.17) responde pela acidez da água carbonatada e, até certo ponto, da água da chuva. Como o enxofre está presente no óleo e no carvão, a combustão desses combustíveis comuns produz dióxido e trióxido de enxofre. Essas substâncias dissolvem-se em água para produzir *chuva ácida*, um dos maiores problemas da poluição em muitas partes do mundo. Como os ácidos, muitos óxidos não-metálicos dissolvem-se em soluções básicas para formar sais:

$$\text{Óxidos não-metálicos} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{água}$$

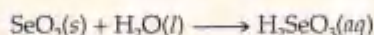
$$CO_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l) \qquad [7.16]$$

COMO FAZER 7.9

Escreva as equações balanceadas para as reações de dióxido de selênio com **(a)** água e **(b)** hidróxido de sódio aquoso.

Solução

Análise e Planejamento: precisamos escrever as equações químicas para as reações de um óxido não-metálico primeiro com água e a seguir com uma base, NaOH. Os óxidos não-metálicos são ácidos, reagindo com água para formar ácidos e com bases para formar sais e água.

Resolução: **(a)** O dióxido de selênio é SeO_2. Sua reação com água é semelhante à que ocorre com o dióxido de carbono (Equação 7.14):

$$SeO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SeO_3(aq)$$

(Não importa SeO_2 ser um sólido e CO_2, um gás; o importante é que ambos são óxidos não-metálicos solúveis em água.)

(b) A reação com o hidróxido de sódio é semelhante à reação resumida na Equação 7.16:

$$SeO_2(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SeO_3(aq) + H_2O(l)$$

PRATIQUE

Escreva a equação química balanceada para a reação do sólido hexaóxido de tetrafósforo com água.

Resposta: $P_4O_6(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_3(aq)$

Metalóides

Os metalóides têm propriedades intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais. Eles podem ter *algumas* propriedades metálicas características, mas faltam outras. Por exemplo, o silício *parece* um metal (Figura 7.18), mas é quebradiço em vez de maleável e pior condutor de calor e eletricidade que os metais são. Vários dos metalóides, mais claramente o silício, são semicondutores elétricos e são os principais elementos usados na fabricação de circuitos integrados e chips de computador.

Figura 7.18 Silício elementar, que é um metalóide. Apesar de ter aparência de metal, o silício é quebradiço e não é bom condutor térmico ou elétrico comparado aos metais. Grandes cristais de silício são separados em finos *wafers*, isto é, em finas placas de silício, para uso em circuitos integrados.

7.7 Tendências de grupo para os metais ativos

Abordagem de tamanho atômico, energia de ionização, afinidade eletrônica e caráter metálico fornece algumas noções do modo como a tabela periódica pode ser usada para organizar e lembrar fatos. Não apenas os elementos em um grupo possuem similaridades gerais, mas existem também tendências à medida que nos movemos por um grupo ou de um grupo para outro. Nesta seção usaremos a tabela periódica e o conhecimento de configurações eletrônicas para examinar a química dos **metais alcalinos** (grupo 1A) e dos **metais alcalinos terrosos** (grupo 2A).

Grupo 1A: os metais alcalinos

Os metais alcalinos são sólidos metálicos maleáveis (Figura 7.19). Todos têm propriedades metálicas características, como brilho metálico prateado e altas condutividades térmicas e elétricas. O nome *alcalino* deriva de uma palavra arábe que significa 'cinzas'. Muitos compostos de sódio e potássio, dois metais alcalinos, foram isolados de cinzas de madeira por químicos antigos.

Figura 7.19 O sódio e os outros metais alcalinos são macios o bastante para serem cortados com uma faca. A superfície metálica brilhante rapidamente se embaça quando o sódio reage com o oxigênio do ar.

O sódio e o potássio estão entre os mais abundantes elementos na crosta terrestre, na água do mar e nos sistemas biológicos. Todos nós temos íons sódio no organismo. Entretanto, se ingerimos muito sódio, ele aumenta a pressão sangüínea. O potássio também é predominante no organismo; uma pessoa de 140 libras de massa contém aproximadamente 130 g de potássio, como íon K^+ nos fluidos intracelulares. As plantas necessitam de potássio para crescer e se desenvolver (Figura 7.20).

Algumas das propriedades físicas e químicas dos metais alcalinos são dadas na Tabela 7.4. Os elementos têm baixas densidades e baixos pontos de fusão. Essas propriedades variam de maneira razoavelmente regular com o aumento do número atômico. Podemos ver também algumas das tendências normais à medida que descemos no grupo, como o aumento do raio atômico e a diminuição da primeira energia de ionização. Para cada período da tabela periódica, os metais alcalinos têm menor valor de I_1 (Figura 7.9), que reflete a relativa facilidade com a qual seus elétrons *s* mais externos podem ser removidos. Como resultado, os metais alcalinos são todos muito reativos, perdendo rapidamente um elétron para formar íons com carga 1+. (Seção 4.4)

Os metais alcalinos existem na natureza apenas como compostos. Os metais combinam-se diretamente com muitos não-metais. Por exemplo, eles reagem com o hidrogênio para formar hidretos e com o enxofre para formar sulfetos:

$$2M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2MH(s) \qquad [7.17]$$

$$2M(s) + S(s) \longrightarrow M_2S(s) \qquad [7.18]$$

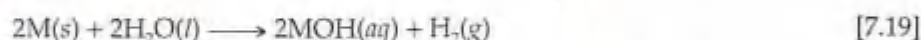
(O símbolo M nas equações 7.17 e 7.18 representa qualquer dos metais alcalinos.) Nos hidretos de metais alcalinos (LiH, NaH etc.), o hidrogênio está presente como H^-, chamado **íon hidreto**. O íon hidreto é diferente do íon hidrogênio, H^+, formado quando um átomo de hidrogênio perde seu elétron.

Figura 7.20 Fertilizantes aplicados nessa plantação normalmente contêm grandes quantidades de potássio, fósforo e nitrogênio para atender às necessidades das plantas em crescimento.

TABELA 7.4 Algumas propriedades dos metais alcalinos

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm^3)	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Lítio	$[He]2s^1$	181	0,53	1,34	520
Sódio	$[Ne]3s^1$	98	0,97	1,54	496
Potássio	$[Ar]4s^1$	63	0,86	1,96	419
Rubídio	$[Kr]5s^1$	39	1,53	2,11	403
Césio	$[Xe]6s^1$	28	1,88	2,60	376

Os metais alcalinos reagem violentamente com água, produzindo gás hidrogênio e soluções de hidróxidos de metais alcalinos:

$$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(aq) + H_2(g) \qquad [7.19]$$

Essas reações são muito exotérmicas. Em muitos casos geram calor suficiente para incendiar o H_2, produzindo fogo ou explosão (Figura 7.21). Essa reação é muito mais violenta para os membros mais pesados do grupo, estando de acordo com as menores capacidades em manter o único elétron de valência.

As reações entre os metais alcalinos e o oxigênio são complexas. O oxigênio normalmente reage com metais para formar óxidos metálicos, que contêm o íon O^{2-}. De fato, o lítio reage dessa maneira para formar o óxido de lítio, Li_2O:

$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s) \qquad [7.20]$$

Todos os outros metais alcalinos, entretanto, reagem com o oxigênio para formar peróxidos metálicos, que contêm íon O_2^{2-}. Por exemplo, o sódio forma peróxido de sódio, Na_2O_2:

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s) \qquad [7.21]$$

Surpreendentemente, o potássio, o rubídio e o césio formam também compostos MO_2 que contêm O_2^-, chamados íons superóxidos. Por exemplo, o potássio forma o superóxido de potássio, KO_2:

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s) \qquad [7.22]$$

Apesar de os íons dos metais alcalinos serem incolores, eles emitem cores características quando colocados em uma chama (Figura 7.22). Os íons dos metais alcalinos são reduzidos a átomos metálicos gasosos na região central da chama. A alta temperatura da chama excita eletronicamente o elétron de valência. O átomo emite energia na forma de luz visível quando retorna ao seu estado fundamental. O sódio produz uma chama amarela por causa da emissão a 589 nm. Esse comprimento de onda é produzido quando o elétron de valência excitado volta do subnível

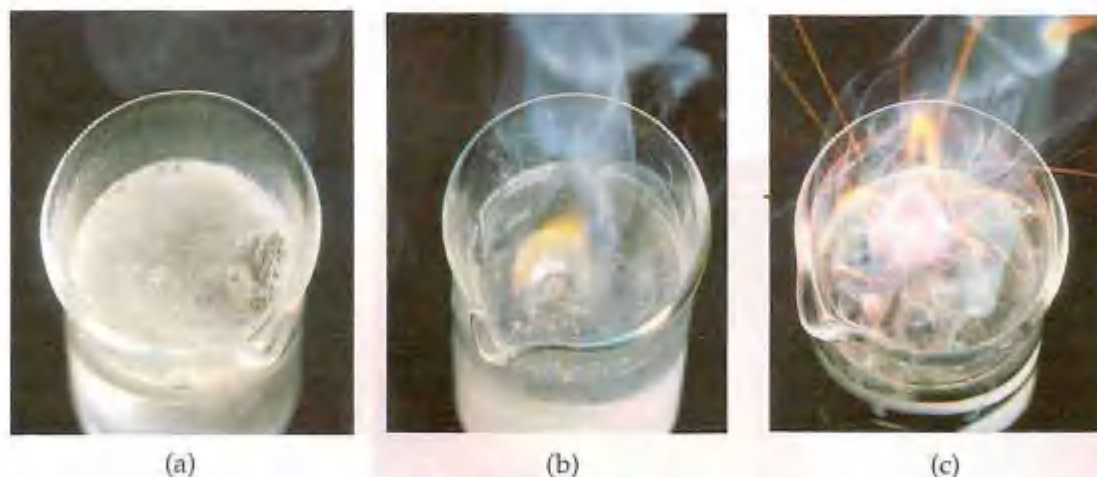



Figura 7.21 Os metais alcalinos reagem vigorosamente com água. (a) A reação do lítio é mostrada pelo borbulhar causado pelo escape de gás hidrogênio. (b) A reação do sódio é mais rápida e tão exotérmica que o gás de hidrogênio produzido se queima no ar. (c) O potássio reage quase explosivamente.

(a) (b) (c)

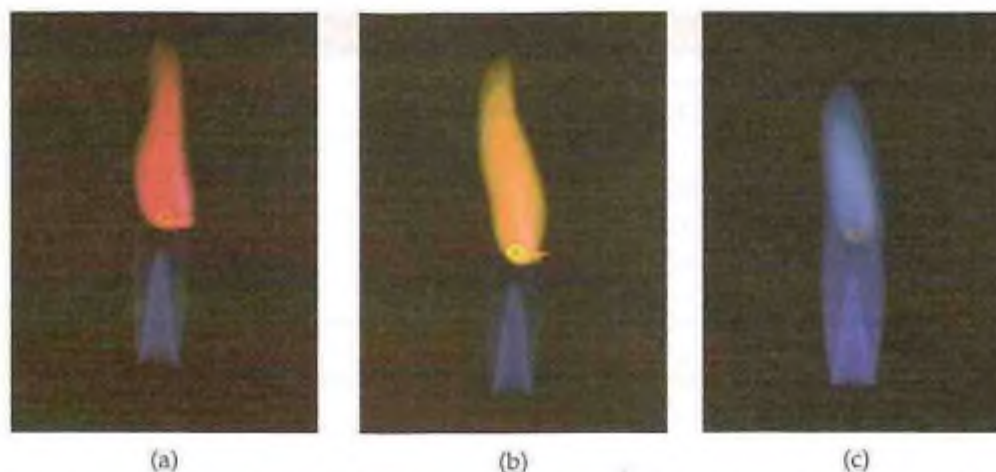



Figura 7.22 O teste de chama para o lítio, o sódio e o potássio revela as seguintes cores características: (a) Li (vermelho carmesim), (b) Na (amarelo) e (c) K (lilás).

3*p* para o subnível de mais baixa energia, 3*s*. A emissão amarela característica do sódio é a base para as lâmpadas de vapor de sódio (Figura 7.23).

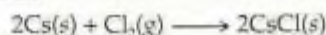
COMO FAZER 7.10

Escreva as equações balanceadas que determinam as reações do césio metálico com: **(a)** $Cl_2(g)$; **(b)** $H_2O(l)$; **(c)** $H_2(g)$.

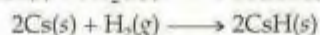
Solução

Análise e Planejamento: o césio é um metal alcalino. Esperamos, portanto, sua química ser dominada pela oxidação do metal a íons Cs^+. Além disso, identificamos que o césio está bem abaixo na tabela periódica, o que significa que ele estará entre os mais ativos de todos os metais e provavelmente reagirá com as três substâncias listadas.

Resolução: a reação entre o Cs e o Cl_2 é uma reação de combinação simples entre dois elementos, um metal e um não-metal, formando o composto iônico CsCl:

$$2Cs(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2CsCl(s)$$

Por analogia com as equações 7.19 e 7.17, respectivamente, vemos que as reações do césio com a água e com o hidrogênio acontecem como a seguir:

$$2Cs(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2CsOH(aq) + H_2(g)$$

$$2Cs(s) + H_2(g) \longrightarrow 2CsH(s)$$

Em cada caso o césio forma um íon Cs^+ em seus compostos. Os íons cloreto (Cl^-), hidróxido (OH^-) e hidreto (H^-) são todos íons 1–; logo, os produtos finais têm estequiometria 1:1 com o Cs^+.

PRATIQUE

Escreva a equação balanceada que determina os produtos da reação entre o potássio metálico e o enxofre elementar.

Resposta: $2K(s) + S(s) \longrightarrow K_2S(s)$

Figura 7.23 Lâmpadas de vapor de sódio, usadas para iluminação comercial e de estradas, têm brilho amarelo devido à emissão dos átomos de sódio excitados.

A química e a vida O improvável desenvolvimento de drogas de lítio

Os íons dos metais alcalinos tendem a ter um papel nada empolgante na maioria das reações químicas na química em geral. Todos os sais dos íons dos metais alcalinos são solúveis; e os íons são espectadores na maioria das reações aquosas (exceto aqueles envolvendo os metais alcalinos em sua forma elementar, como na Equação 7.19).

Contudo, os íons dos metais alcalinos têm papel importante na fisiologia humana. Os íons de sódio e potássio são importantes componentes do plasma sangüíneo e do fluido intracelular, respectivamente, com concentrações médias de 0,1 mol/L. Esses eletrólitos servem como transportadores de cargas vitais para a função celular normal e são dois dos principais íons envolvidos na regulação do coração.

Em contraste, o íon de lítio (Li^+) não tem nenhuma função conhecida na fisiologia humana normal. Entretanto, desde a descoberta do lítio em 1817 pensava-se que os sais do elemento possuíam quase poderes místicos de cura; havia até sugestões de que ele era um ingrediente das antigas fórmulas da 'fonte da juventude'. Em 1927, o Sr. C. L. Grigg começou a divulgar um refrigerante que continha lítio com o esquisito nome 'Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda'. Grigg logo deu à sua bebida litiada um nome bem mais simples: Seven-Up® (Figura 7.24).

Figura 7.24 O refrigerante Seven-Up® continha originalmente citrato de lítio, o sal de lítio do ácido cítrico. Alegava-se que o lítio dava à bebida benefícios saudáveis, incluindo 'excesso de energia, entusiasmo, pele bonita, cabelos e olhos com brilho!' O lítio foi retirado da bebida no início dos anos 50, aproximadamente na mesma época em que a ação antipsicótica do Li^+ foi descoberta.

Por causa de preocupações da Food and Drug Administration (órgão do governo norte-americano que fiscaliza a comercialização de medicamentos e alimentos), o lítio foi retirado do Seven-Up® no início dos anos 50. Quase ao mesmo tempo, descobriu-se que o íon de lítio tem notável efeito terapêutico na desordem mental chamada *desordem bipolar efetiva*, ou *doença maníaco-depressiva*. Mais de 1 milhão de americanos sofrem dessa psicose, experimentando severas alterações de humor, de profunda depressão à euforia. O íon de lítio atenua essas alterações de estado, permitindo ao paciente atuar mais efetivamente em sua vida diária.

A ação antipsicótica do Li^+ foi descoberta por acidente no final dos anos 40 por um psiquiatra australiano, John Cade. Cade estava pesquisando o uso do ácido úrico — um componente da urina — para o tratamento da doença maníaco-depressiva. Ele administrou o ácido em animais doentes de laboratório na forma de seu sal mais solúvel, urato de lítio, e observou que muitos dos sintomas maníacos pareciam ter desaparecido. Estudos posteriores mostraram que o ácido úrico não tem nenhum papel nos efeitos terapêuticos observados; os responsáveis eram na realidade os íons de Li^+. Como a overdose de lítio pode causar severos efeitos colaterais em humanos, inclusive a morte, os sais de lítio não foram aprovados como drogas antipsicóticas para humanos até 1970. Hoje o Li^+ é comumente administrado via oral na forma de $Li_2CO_3(s)$. As drogas de lítio são eficientes para cerca de 70% dos pacientes maníaco-depressivos que as ingerem.

Nesta era de sofisticados projetos de drogas e biotecnologia, o simples íon de lítio é ainda o mais eficiente no tratamento de desordem psicológica destrutiva. Notavelmente, apesar de pesquisas intensivas, os cientistas ainda não compreendem totalmente a ação bioquímica do lítio que o leva a ter efeitos terapêuticos.

Grupo 2A: os metais alcalinos terrosos

Como os metais alcalinos, os elementos do grupo 2A são todos sólidos com propriedades metálicas típicas, algumas das quais estão relacionadas na Tabela 7.5. Comparados com os metais alcalinos, os metais alcalinos terrosos são mais duros e mais densos, fundindo-se a temperaturas mais altas.

As primeiras energias de ionização dos metais alcalinos terrosos são baixas, mas não tão baixas como as dos metais alcalinos. Conseqüentemente, os metais alcalinos terrosos são menos reativos que seus vizinhos, os metais alcalinos. Como observamos na Seção 7.4, a facilidade com que os elementos perdem elétrons diminui à medida que vamos da esquerda para a direita na tabela periódica e aumenta quando descemos um grupo. Portanto, o berílio e o magnésio, os membros mais leves do grupo, são os menos reativos.

A tendência no aumento da reatividade em um grupo é mostrada pelo comportamento dos elementos mediante água. O berílio não reage com água ou vapor de água, mesmo quando muito aquecidos. O magnésio não reage com água líquida, mas reage com vapor de água para formar óxido de magnésio e hidrogênio:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g) \quad [7.23]$$

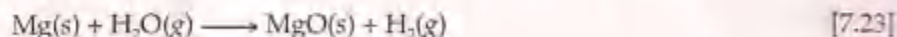
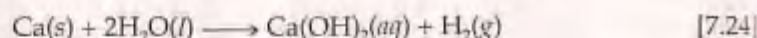
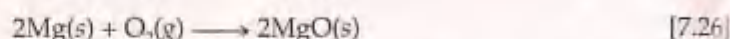
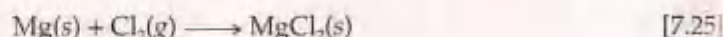



Figura 7.25 O cálcio metálico reage com água para formar gás hidrogênio e hidróxido de cálcio aquoso, $Ca(OH)_2(aq)$.

O cálcio e os elementos abaixo dele reagem rapidamente com água à temperatura ambiente (apesar de mais lentamente que os metais alcalinos adjacentes a eles na tabela periódica), como mostrado na Figura 7.25:

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g) \quad [7.24]$$

As duas reações anteriores ilustram o padrão dominante na reatividade dos metais alcalinos terrosos — a tendência de perder seus dois elétrons *s* mais externos e formar íons 2+. Por exemplo, o magnésio reage com o cloro à temperatura ambiente para formar $MgCl_2$ e se queima com um brilho ofuscante no ar para produzir MgO (Figura 3.5):

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s) \quad [7.25]$$

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s) \quad [7.26]$$

Na presença de O_2, o magnésio metálico é protegido dos produtos químicos por uma camada superficial fina de MgO insolúvel em água. Assim, ainda que esteja alto na série de atividade (Seção 4.4), o Mg pode ser incorporado em ligas estruturais leves usadas, por exemplo, em rodas de automóveis. Os metais alcalinos terrosos mais pesados (Ca, Sr e Ba) são ainda mais reativos que o magnésio diante de não-metais.

Os íons dos metais alcalinos terrosos mais pesados fornecem cores características quando fortemente aquecidos em uma chama. A chama colorida produzida pelo cálcio é cor de tijolo; a do estrôncio; carmesim, e a do bário, verde. Os sais de estrôncio produzem a cor vermelho-brilhante em fogos de artifício e os sais de bário produzem a cor verde.

Tanto o magnésio quanto o cálcio são essenciais aos organismos vivos (Figura 2.24). O cálcio é importante principalmente para o crescimento e a manutenção de ossos e dentes (Figura 7.26). Nos humanos, 99% do cálcio é encontrado no sistema esquelético.

Figura 7.26 Essa fotografia de raios X mostra a estrutura óssea da mão humana. O principal mineral nos ossos e nos dentes é a hidroxipatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, na qual o cálcio está presente como Ca^{2+}.

7.8 Tendências de grupo para alguns não-metais

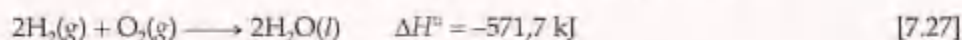
Hidrogênio

O hidrogênio, o primeiro elemento da tabela periódica, tem configuração eletrônica $1s^1$ e é, geralmente, colocado acima dos metais alcalinos. Entretanto, ele não pertence verdadeiramente a nenhum grupo em particular. Diferentemente dos metais alcalinos, o hidrogênio é um não-metal encontrado na natureza como um gás diatômico incolor, $H_2(g)$, sob muitas condições. Todavia, o hidrogênio pode ser metálico a pressões extremamente altas. Acredita-se, por exemplo, que os interiores dos planetas Júpiter e Saturno consistam em um cerne rochoso rodeado por uma camada grossa de hidrogênio metálico. O hidrogênio metálico é, por sua vez, rodeado por uma camada de hidrogênio molecular com o hidrogênio gasoso aparecendo acima dele junto à superfície.

TABELA 7.5 Algumas propriedades dos metais alcalinos terrosos

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm^3)	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Berílio	$[He]2s^2$	1.287	1,85	0,90	899
Magnésio	$[Ne]3s^2$	650	1,74	1,30	738
Cálcio	$[Ar]4s^2$	842	1,54	1,74	590
Estrôncio	$[Kr]5s^2$	777	2,63	1,92	549
Bário	$[Xe]6s^2$	727	3,51	2,15	503

Devido à ausência completa de blindagem nuclear do seu único elétron, a energia de ionização do hidrogênio, 1.312 kJ/mol, é marcadamente mais alta que as dos metais alcalinos. Na realidade, é comparável aos valores de I_1 de outros não-metais, como o oxigênio e o cloro. Como resultado, o hidrogênio tem menor tendência a perder elétron que os metais alcalinos. Enquanto os metais alcalinos facilmente perdem seus elétrons de valência para os não-metais, a fim de formar compostos iônicos, o hidrogênio compartilha seu elétron com não-metais, formando compostos moleculares. As reações entre hidrogênio e não-metais podem ser bastante exotérmicas, como evidenciado pela reação de combustão entre o hidrogênio e o oxigênio para formar água (Figura 5.14):

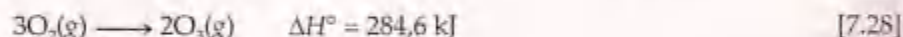
$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -571{,}7 \text{ kJ} \qquad [7.27]$$

Vimos também (Equação 7.17) que o hidrogênio reage com metais ativos para formar hidretos metálicos sólidos, que contêm o íon hidreto, H^-. O fato de o hidrogênio poder ganhar um elétron ilustra ainda mais o fato de ele não ser um membro verdadeiro da família dos metais alcalinos. Na realidade, isso sugere uma pequena semelhança entre o hidrogênio e os halogênios.

Apesar da tendência do hidrogênio em formar ligações covalentes e da sua habilidade em ganhar elétrons, o hidrogênio pode perder, e de fato perde, elétron para formar um cátion. Na verdade, a química em solução aquosa do hidrogênio é dominada pelo íon $H^+(aq)$, que encontramos no Capítulo 4. Estudaremos esse importante íon mais detalhadamente no Capítulo 16.

Grupo 6A: o grupo do oxigênio

À proporção que descemos no grupo 6A, existe uma mudança de caráter metálico para não-metálico. O oxigênio, o enxofre e o selênio são não-metais típicos. O telúrio tem algumas propriedades metálicas e é classificado como metalóide. O polônio, radioativo e bastante raro, é um metal. O oxigênio é um gás incolor à temperatura ambiente; todos os outros são sólidos. Algumas propriedades físicas dos elementos do grupo 6A são dadas na Tabela 7.6.

Como vimos na Seção 2.6, o oxigênio é encontrado em duas formas moleculares, O_2 e O_3. A forma O_2 é a mais comum. As pessoas geralmente se referem a O_2 como 'oxigênio', apesar de o nome *dioxigênio* ser mais representativo. A forma O_3 é chamada **ozônio**. As duas formas do oxigênio são exemplos de *alótropos*. Os alótropos são diferentes formas do mesmo elemento no mesmo estado. (Nesse caso, as duas formas são gases.) Aproximadamente 21% do ar seco compõe-se de moléculas de O_2. O ozônio, que é tóxico e tem cheiro pungente, está presente em quantidades muito pequenas na parte mais alta da atmosfera e no ar poluído. É também formado a partir do O_2 em descargas elétricas, como relâmpagos:

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284{,}6 \text{ kJ} \qquad [7.28]$$

Essa reação é endotérmica, de forma que O_3 é menos estável que O_2.

O oxigênio apresenta grande tendência em atrair elétrons de outros elementos (para *oxidá-los*). O oxigênio nas combinações com os metais está quase sempre presente como o íon óxido, O^{2-}. Esse íon tem configuração de gás nobre e é particularmente estável. Como visto na Equação 7.27, a formação de óxidos não-metálicos é também muito freqüentemente exotérmica e, portanto, energeticamente favorável.

Na nossa abordagem sobre os metais alcalinos observamos dois ânions menos comuns do oxigênio, a saber, os íons peróxido (O_2^{2-}) e o superóxido (O_2^-). Os compostos desses íons normalmente reagem com eles mesmos para produzir um óxido e O_2. Por exemplo, peróxido de hidrogênio aquoso, H_2O_2, decompõe-se lentamente em água e O_2 à temperatura ambiente:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -196{,}1 \text{ kJ} \qquad [7.29]$$

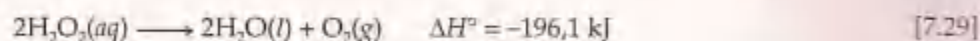



TABELA 7.6 Algumas propriedades dos elementos do grupo 6A

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Oxigênio	$[He]2s^22p^4$	−218	1,43 g/L	0,73	1.314
Enxofre	$[Ne]3s^23p^4$	115	1,96 g/cm³	1,02	1.000
Selênio	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	221	4,82 g/cm³	1,16	941
Telúrio	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	450	6,24 g/cm³	1,35	869
Polônio	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^25p^4$	254	9,2 g/cm³	1,9	812

Por essa razão as garrafas de peróxido de hidrogênio são fechadas com tampas que facilitam a liberação do $O_2(g)$ produzido, antes que a pressão interna torne-se muito alta (Figura 7.27).

Figura 7.27 Garrafas de peróxido de hidrogênio são fechadas com tampas que permitem que qualquer excesso de pressão de $O_2(g)$ seja liberado da garrafa. Peróxido de hidrogênio é normalmente acondicionado em garrafas de cor escura ou opacas para se minimizar a exposição à luz, que acelera sua decomposição.

Depois do oxigênio, o elemento mais importante do grupo 6A é o enxofre. O enxofre também existe em várias formas alotrópicas; a mais comum e mais estável delas é o sólido amarelo com fórmula molecular S_8. Essa molécula constitui-se de um anel de oito membros de átomos de enxofre, como mostrado na Figura 7.28. Ainda que o enxofre sólido seja formado por anéis S_8, geralmente escrevemos apenas S(*s*) nas equações químicas para simplificar os coeficientes.

De forma análoga ao oxigênio, o enxofre tem tendência em ganhar elétrons de outros elementos para formar sulfetos, os quais contêm o íon S^{2-}. Na realidade, a maior parte do enxofre na natureza é encontrada na forma de sulfetos metálicos. Uma vez que o enxofre está abaixo do oxigênio na tabela periódica, a tendência para formar ânions sulfeto não é tão grande quanto a tendência do oxigênio em formar íons óxido. Como resultado, a química do enxofre é mais complexa que a do oxigênio. Na realidade, o enxofre e seus compostos (incluindo os do carvão e do petróleo) podem ser queimados em presença de oxigênio. O produto principal é o dióxido de enxofre, um poluente importante (Seção 18.4):

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad [7.30]$$

Grupo 7A: os halogênios

Os elementos do grupo 7A são conhecidos como **halogênios**, da palavra grega *halos* e *gennao*, que significa 'formadores de sal'. Algumas das propriedades desses elementos são dadas na Tabela 7.7. O astato, extremamente raro e radioativo, foi omitido, porque muitas de suas propriedades ainda não são conhecidas.

Ao contrário dos elementos do grupo 6A, todos os halogênios são tipicamente não-metais. Seus pontos de fusão e ebulição aumentam com o aumento do número atômico. O flúor e o cloro são gases à temperatura ambiente, o bromo é um líquido e o iodo, um sólido. Cada elemento consiste em moléculas diatômicas: F_2, Cl_2, Br_2 e I_2. O flúor é um gás amarelo pálido; o cloro é um gás verde-amarelado; o bromo é um líquido marro-mavermelhado e forma rapidamente um vapor também marrom-avermelhado; e o iodo sólido é preto-acinzentado e forma rapidamente um vapor violeta (Figura 7.29).

Figura 7.28 Estrutura de moléculas de S_8, como a encontrada na forma alotrópica mais comum do enxofre à temperatura ambiente.

Os halogênios têm afinidades eletrônicas altamente negativas (Figura 7.11). Portanto, não é surpreendente que a química dos halogênios seja dominada pela tendência em ganhar elétrons de outros elementos para formar íons haletos, X^-. (Em muitas equações o X é usado para indicar qualquer um dos halogênios.) O flúor e o cloro são mais reativos que o bromo e o iodo. Na realidade, o flúor remove elétrons de quase todas as substâncias com as quais entra em contato, incluindo a água, geralmente fazendo-se de maneira muito exotérmica, como nos seguintes exemplos:

$$2H_2O(l) + 2F_2(g) \longrightarrow 4HF(aq) + O_2(g) \qquad \Delta H = -758{,}9 \text{ kJ} \quad [7.31]$$

$$SiO_2(s) + 2F_2(g) \longrightarrow SiF_4(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -704{,}0 \text{ kJ} \quad [7.32]$$

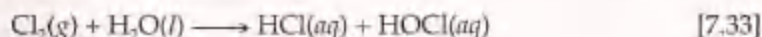
TABELA 7.7 Algumas propriedades dos halogênios

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Flúor	$[He]2s^22p^5$	−220	1,69 g/L	0,71	1.681
Cloro	$[Ne]3s^23p^5$	−102	3,21 g/L	0,99	1.251
Bromo	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	−7,3	3,12 g/cm³	1,14	1.140
Iodo	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	114	4,93 g/cm³	1,33	1.008

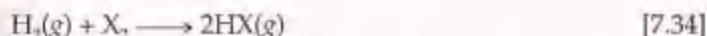
Figura 7.29 Iodo (I_2), bromo (Br_2) e cloro (Cl_2), da esquerda para a direita.

Como resultado, o gás flúor é difícil e perigoso de se usar no laboratório, necessitando de aparelhos especiais.

Dos halogênios, o cloro é o mais usado industrialmente. Em 2001 sua produção total foi de 12,3 bilhões de quilogramas, tornando-se o oitavo produto químico mais produzido nos Estados Unidos. Ao contrário do flúor, o cloro reage lentamente com água para formar soluções aquosas relativamente estáveis de HCl e HOCl (ácido hipocloroso):

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq) + HOCl(aq) \quad [7.33]$$

O cloro é normalmente adicionado à água potável e a piscinas, onde o $HOCl(aq)$ formado serve como desinfetante.

Os halogênios reagem diretamente com a maioria dos metais para formar haletos iônicos. Os halogênios reagem também com o hidrogênio para formar haletos de hidrogênio gasosos:

$$H_2(g) + X_2 \longrightarrow 2HX(g) \quad [7.34]$$

Esses compostos são todos muito solúveis em água e dissolvem-se para formar os ácidos halídricos. Como abordado na Seção 4.3, $HCl(aq)$, $HBr(aq)$ e $HI(aq)$ são ácidos fortes, enquanto o $HF(aq)$ é um ácido fraco.

Grupo 8A: os gases nobres

Os elementos do grupo 8A, conhecidos como **gases nobres**, são todos não-metais, gases à temperatura ambiente. Eles são todos *monoatômicos* (isto é, consistem de átomos únicos em vez de moléculas). Algumas propriedades físicas dos gases nobres estão relacionadas na Tabela 7.8. A alta radioatividade do Rn tem inibido o estudo de sua química.

FILME
Propriedades físicas dos halogênios

Os gases nobres têm os subníveis *s* e *p* completamente preenchidos. Todos os elementos do grupo 8A têm energias de ionização muito grandes e vemos o decréscimo previsto conforme descemos no grupo. Uma vez que os gases nobres possuem configurações eletrônicas tão estáveis, eles são excepcionalmente não-reativos. Na realidade, até o início dos anos 60 os elementos eram chamados *gases inertes* porque se pensava que eles eram incapazes de formar compostos químicos. Em 1962 Neil Bartlett, na Universidade de British Columbia, inferiu que a energia de ionização do Xe seria baixa o suficiente para permiti-lo formar compostos. Para que isso acontecesse, o Xe teria de reagir com uma substância com habilidade extremamente alta para remover elétrons de outras substâncias, como o flúor. Bartlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre combinando o Xe com o composto contendo flúor, PtF_6. O xenônio reage também diretamente com $F_2(g)$ para formar os compostos moleculares XeF_2, XeF_4 e XeF_6 (Figura 7.30). O criptônio tem valor de I_1 mais alto que o xenônio, sendo, portanto, menos reativo. Na realidade, apenas um único composto estável de criptônio é conhecido, KrF_2. Em 2000, cientistas finlandeses anunciaram a obtenção da molécula HArF, estável apenas a baixas temperaturas.

Figura 7.30 Cristais de XeF_4, um dos poucos compostos que contêm um elemento do grupo 8A.

TABELA 7.8 Algumas propriedades dos gases nobres

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de ebulição (K)	Densidade (g/L)	Raio atômico* (Å)	I_1 (kJ/mol)
Hélio	$1s^2$	4,2	0,18	0,32	2.372
Neônio	$[He]2s^22p^6$	27,1	0,90	0,69	2.081
Argônio	$[Ne]3s^23p^6$	87,3	1,78	0,97	1.521
Criptônio	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	120	3,75	1,10	1.351
Xenônio	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	165	5,90	1,30	1.170
Radônio	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	211	9,73	—	1.037

* Apenas os gases nobres mais pesados formam compostos químicos. Assim, os raios atômicos para os gases nobres têm valores estimados.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

(a) Os raios covalentes do tálio (Tl) e do chumbo (Pb) são 1,48 Å e 1,47 Å, respectivamente. Usando esses valores e os da Figura 7.5, determine o raio covalente do elemento bismuto (Bi). Justifique sua resposta.

(b) Qual a razão para o aumento geral nos raios atômicos dos elementos quando descemos no grupo 5A?

(c) Um uso importante do bismuto tem sido como ingrediente em ligas metálicas de baixa fusão, como as usadas em sistemas de alarme de esguichos contra incêndios e em máquinas tipográficas. O elemento em si é um sólido branco cristalino e quebradiço. Como essas características se encaixam no fato de o bismuto estar no mesmo grupo periódico de elementos não-metálicos, como nitrogênio e fósforo?

(d) Bi_2O_3 é um óxido básico. Escreva uma equação química balanceada para sua reação com ácido nítrico diluído. Se 6,77 g de Bi_2O_3 são dissolvidos em solução ácida diluída para perfazer 500 mL de solução, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução do íon Bi^{3+}?

(e) ^{209}Bi é o isótopo estável mais pesado de todos os elementos. Quantos prótons e nêutrons estão presentes nesse núcleo?

(f) A densidade do Bi a 25 °C é 9,808 g/cm^3. Quantos átomos de bismuto estão presentes em um cubo do elemento que tem 5,00 cm de aresta? Qual a é quantidade de matéria do elemento presente?

Solução **(a)** Observe que existe um aumento muito constante nos raios dos elementos no período anterior ao que estamos considerando, isto é, na série In-Sn-Sb. É razoável esperar uma diminuição de aproximadamente 0,02 Å passando-se do Pb para o Bi, levando a um valor estimado de 1,45 Å. O valor tabelado é 1,46 Å.

(b) O aumento geral nos raios com o aumento do número atômico dos elementos do grupo 5A ocorre porque níveis adicionais de elétrons são adicionados, com aumentos correspondentes na carga nuclear. Os elétrons de cerne em cada caso blindam mais fortemente, do núcleo, os elétrons mais externos, de forma que a carga nuclear efetiva não varia muito à proporção que os números atômicos ficam maiores. Entretanto, o número quântico principal, n, dos elétrons mais externos aumenta constantemente, com um correspondente aumento nos raios dos orbitais.

(c) O contraste entre as propriedades do bismuto e as do nitrogênio e do fósforo ilustra a regra geral de que existe uma tendência ao aumento do caráter metálico à proporção que descemos em determinado grupo. Na realidade, o bismuto é um metal. O caráter metálico pronunciado ocorre porque os elétrons mais externos são mais rapidamente perdidos ao se ligar, tendência que está consistente com a energia mais baixa de ionização.

(d) Seguindo o procedimento descrito na Seção 4.2 para escrever equações moleculares e iônicas, temos o seguinte:

Equação molecular:

$$Bi_2O_3(s) + 6HNO_3(aq) \longrightarrow 2Bi(NO_3)_3(aq) + 3H_2O(l)$$

Equação iônica simplificada:

$$Bi_2O_3(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Bi_3^+(aq) + 3H_2O(l)$$

Na equação iônica simplificada, o ácido nítrico é um ácido forte e o $Bi(NO_3)_3$, um sal solúvel; logo, precisamos mostrar apenas a reação do sólido com o íon hidrogênio formando íon $Bi^{3+}(aq)$ e água.

Para calcular a concentração da solução, procedemos como a seguir (Seção 4.5):

$$\frac{6{,}77\text{ g de }Bi_2O_3}{0{,}500\text{ L de solução}} \times \frac{1\text{ mol de }Bi_2O_3}{466{,}0\text{ g de }Bi_2O_3} \times \frac{2\text{ mols de }Bi^{3+}}{1\text{ mol de }Bi_2O_3} = \frac{0{,}0581\text{ mol de }Bi^{3+}}{\text{L de solução}} = 0{,}0581\ M$$

(e) Podemos proceder como na Seção 2.3. O bismuto é o elemento 83; existem, portanto, 83 prótons no núcleo. Uma vez que o número de massa atômica é 209, existem 209 – 83 = 126 nêutrons no núcleo.

(f) Procederemos como nas Seções 1.4 e 3.4: o volume do cubo é $(5{,}00)^3$ cm^3 = 125 cm^3. Assim, temos:

$$125\text{ cm}^3\text{ Bi} \times \frac{9{,}780\text{ g de Bi}}{1\text{ cm}^3} \times \frac{1\text{ mol de Bi}}{209{,}0\text{ g de Bi}} = 5{,}87\text{ mols de Bi}$$

$$5{,}87\text{ mols de Bi} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\text{ átomos de Bi}}{1\text{ mol de Bi}} = 3{,}54 \times 10^{24}\text{ átomos de Bi}$$

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 7.1 A tabela periódica foi desenvolvida primeiro por Mendeleev e Meyer, baseada nas similaridades das propriedades químicas e físicas exibidas por certos elementos. Moseley estabeleceu que cada elemento tem número atômico único, o que adicionou mais ordem à tabela periódica. Agora reconhecemos que os elementos na mesma coluna da tabela periódica têm o mesmo número de elétrons nos **orbitais de valência**. Essa semelhanças na estrutura eletrônica de valência leva às semelhanças entre os elementos em um mesmo grupo. As diferenças entre os elementos no mesmo grupo surgem em razão de seus orbitais de valência estarem em níveis diferentes.

Seção 7.2 Muitas propriedades dos átomos são relativas à distância média dos elétrons mais externos ao núcleo e à **carga nuclear efetiva** que esses elétrons sofrem. Os elétrons mais internos são muito eficientes em blindar os elétrons mais externos da carga total do núcleo, enquanto os elétrons em um mesmo nível não blindam uns aos outros de maneira muito eficaz. Como resultado, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos aumenta à medida que nos movemos da esquerda para a direita em um período.

Seção 7.3 O tamanho de um átomo pode ser estimado por **raio covalente**, com base em medidas das distâncias que separam os átomos em seus compostos químicos. Em geral, os raios atômicos aumentam enquanto descemos em uma coluna na tabela periódica e diminui à medida que vamos da esquerda para a direita em um período.

Os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem; os ânions são maiores que os átomos que lhes dão origem. Para íons de mesma carga, o tamanho aumenta quando descemos em uma coluna da tabela periódica. Uma **série isoeletrônica** é uma série de íons que têm o mesmo número de elétrons. Para tais séries, o tamanho diminui com o aumento da carga nuclear à medida que os elétrons são atraídos mais fortemente pelo núcleo.

Seção 7.4 A primeira **energia de ionização** de um átomo é a energia mínima necessária para remover um elétron do átomo na fase gasosa, formando um cátion. A segunda energia de ionização é a energia necessária para remover um segundo elétron do átomo, e assim por diante. As energias de ionização mostram aumento acentuado depois que todos os elétrons de valência foram removidos, por causa da maior carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais internos. As primeiras energias de ionização dos elementos mostram tendências periódicas opostas às vistas para os raios atômicos, com átomos menores tendo maiores primeiras energias de ionização. Portanto, as primeiras energias de ionização diminuem à proporção que passamos da esquerda para a direita em um período.

Podemos escrever as configurações eletrônicas para os íons escrevendo primeiro a configuração eletrônica do átomo neutro, em seguida removendo ou adicionando o número apropriado de elétrons. Os elétrons são removidos primeiro dos orbitais com o maior valor de n. Os elétrons são adicionados aos orbitais com os menores valores de n.

Seção 7.5 A **afinidade eletrônica** de um elemento é a variação de energia na adição de um elétron a um átomo na fase gasosa, formando um ânion. Uma afinidade eletrônica negativa significa que o ânion é estável; uma afinidade eletrônica positiva significa que o ânion não será formado prontamente. Em geral, as afinidades eletrônicas tornam-se mais negativas à medida que vamos da esquerda para a direita na tabela periódica. Os halogênios têm as afinidades eletrônicas mais negativas. As afinidades eletrônicas dos gases nobres são todas positivas porque o elétron adicionado ocuparia um novo subnível de energia mais alta.

Seção 7.6 Os elementos podem ser categorizados como metais, não-metais e metalóides. A maioria dos elementos são metais; eles ocupam o lado esquerdo e o meio da tabela periódica. Os metalóides ocupam uma banda estreita entre os metais e os não-metais. A tendência de um elemento exibir as propriedades de metais, chamada **caráter metálico**, aumenta à medida que descemos em uma coluna e diminui à medida que passamos da esquerda para a direita em um período.

Os metais têm brilho característico e são bons condutores de calor e eletricidade. Quando os metais reagem com não-metais, os átomos metálicos são oxidados em cátions e geralmente formam substâncias iônicas. A maioria dos óxidos metálicos é básica; eles reagem com ácidos para formar sais e água.

Os não-metais não têm brilho metálico e são maus condutores de calor e eletricidade. Vários são gases à temperatura ambiente. Os compostos constituídos unicamente de não-metais são normalmente moleculares. Os não-metais em geral formam ânions em suas reações com metais. Os óxidos não-metálicos são ácidos e reagem com bases para formar sais e água. Os metalóides têm propriedades intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais.

Seção 7.7 As propriedades periódicas dos elementos podem ajudar-nos a entender as propriedades dos grupos dos elementos representativos. Os **metais alcalinos** (grupo 1A) são metais maleáveis com densidades baixas e também baixos pontos de fusão. Eles têm as mais baixas energias de ionização de todos os elementos. Como resultado, são muito reativos diante de não-metais, perdendo facilmente seus elétrons *s* mais externos para formar íons 1+. Os **metais alcalinos terrosos** (grupo 2A) são mais duros e mais densos e têm pontos de fusão maiores que os dos metais alcalinos. Eles também são muito reativos mediante não-metais, apesar de não serem tão reativos quanto os metais alcalinos. Os metais alcalinos terrosos perdem facilmente seus dois elétrons *s* mais externos para formar íons 2+. Tanto os metais alcalinos quanto os alcalinos terrosos reagem com o hidrogênio para formar substâncias iônicas que contêm o **íon hidreto**, H^-.

Seção 7.8 O hidrogênio é um não-metal com propriedades distintas das de qualquer outro grupo da tabela periódica. Ele forma compostos moleculares com outros não-metais, com o oxigênio e com os halogênios.

O oxigênio e o enxofre são os mais importantes elementos do grupo 6A. O oxigênio é normalmente encontrado como uma molécula diatômica. O **ozônio**, O_3, é um importante alótropo do oxigênio. O oxigênio tem forte tendência para ganhar elétrons de outros elementos, assim oxidando-os. Na combinação com os me-

tais, o oxigênio é normalmente encontrado como o íon óxido, O^{2-}, apesar de sais do íon peróxido, O_2^{2-}, e do íon superóxido, O_2^-, serem algumas vezes formados. O enxofre elementar é mais comumente encontrado como moléculas de S_8. Na combinação com os metais, ele é mais freqüentemente achado como o íon sulfeto, S^{2-}.

Os **halogênios** (grupo 7A) são não-metais que existem como moléculas diatômicas. Os halogênios têm as afinidades eletrônicas mais negativas de todos os elementos. Portanto, sua química é dominada pela tendência em formar íons 1–, especialmente em reações com metais.

Os **gases nobres** (grupo 8A) são não-metais que existem como gases monoatômicos. Eles são não reativos porque têm seus subníveis *s* e *p* totalmente preenchidos. Apenas os gases nobres mais pesados são conhecidos por formar compostos e formam apenas com os não-metais mais ativos, como o flúor.

Exercícios

A tabela periódica, carga nuclear efetiva

7.1 Por que Mendeleev deixou lacunas em sua primeira versão da tabela periódica? Como ele previu as propriedades dos elementos que pertenciam àquelas lacunas?

7.2 **(a)** No período de cerca de 1800 a aproximadamente 1865, as massas atômicas de muitos elementos foram medidas precisamente. Por que isso foi importante para a formulação da tabela periódica de Mendeleev? **(b)** Qual propriedade do átomo Moseley associou ao comprimento de onda dos raios X emitidos por um elemento em seus experimentos? De que forma isso afetou o significado da tabela periódica?

7.3 **(a)** O que significa o termo *carga nuclear efetiva*? **(b)** De que forma a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência de um átomo varia indo da esquerda para a direita em um período da tabela periódica?

7.4 **(a)** Como o conceito de carga nuclear efetiva é usado para simplificar as numerosas repulsões elétron–elétron em um átomo polieletrônico? **(b)** Quem sofre a maior carga nuclear efetiva em um átomo de Be, os elétrons 1*s* ou os elétrons 2*s*? Explique.

7.5 Se cada elétron interno fosse totalmente eficiente em blindar os elétrons de valência da carga total do núcleo e os elétrons de valência não fornecessem blindagem uns para os outros, qual seria a carga nuclear efetiva atuando em um elétron de valência em **(a)** K e **(b)** Br?

7.6 **(a)** Se os elétrons internos fossem totalmente eficientes em blindar os elétrons de valência da carga total do núcleo e os elétrons de valência não fornecessem blindagem uns para os outros, qual seria a carga nuclear efetiva atuando sobre os elétrons de valência no Al? **(b)** Cálculos detalhados indicam que a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência é de 4,1+. Por que este valor é maior do que o obtido no item (a)?

7.7 Qual sofrerá a maior carga nuclear efetiva, os elétrons no nível $n = 3$ em Ar ou os do nível $n = 3$ em Kr? Qual será o mais próximo do núcleo? Explique.

7.8 Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de carga nuclear efetiva exercida nos elétrons do nível eletrônico $n = 3$: K, Mg, P, Rh e Ti. Justifique sua resposta.

7.9 Uma vez que um limite externo exato não pode ser medido ou mesmo calculado para um átomo, como os raios atômicos são determinados? Qual é a diferença entre um raio covalente e um raio de Van der Waals?

7.10 **(a)** Por que a descrição da mecânica quântica de átomos polieletrônicos torna difícil definir um raio atômico preciso? **(b)** Quando átomos não-ligados se aproximam um do outro, o que determina a menor distância em que os centros nucleares podem se aproximar?

7.11 A distância entre átomos de Au no ouro metálico é de 2,88 Å. Qual é o raio atômico de um átomo de ouro neste ambiente? (Este raio é chamado de raio metálico.)

7.12 Baseado nos raios apresentados na Figura 7.5, faça uma previsão da distância entre os átomos de Si no silício sólido.

7.13 Calcule o comprimento da ligação As — I a partir das informações na Figura 7.5 e compare seu valor ao comprimento da ligação experimental de As — I no triiodeto de arsênio, AsI_3, 2,55 Å.

7.14 Na série dos hidretos do grupo 5A, de fórmula geral MH_3, as distâncias de ligação medidas são as seguintes: P — H, 1,419 Å; As — H, 1,519 Å; Sb — H, 1,707 Å. **(a)** Compare esses valores com os calculados através do uso dos raios atômicos da Figura 7.5. **(b)** Explique o aumento constante na distância de ligação de M — H nesta série em termos das configurações eletrônicas dos átomos M.

7.15 De que forma os tamanhos dos átomos variam ao nos movermos **(a)** da esquerda para a direita em um período da tabela periódica, **(b)** de cima para baixo em um grupo da tabela periódica? **(c)** Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raio atômico: F, P, S, As.

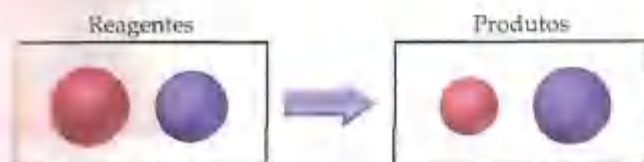
7.16 **(a)** Entre os elementos não-metálicos, a variação no raio atômico ao mudarmos para uma casa à esquerda ou à direita em um período é menor que a variação ao descermos um período. Explique essas observações. **(b)** Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raio atômico: Si, S, Ge, Se.

7.17 Utilizando apenas a tabela periódica, coloque cada conjunto de átomos em ordem crescente de raio: **(a)** Ca, Mg, Be; **(b)** Ga, Br, Ge; **(c)** Al, Tl, Si.

7.18 Usando somente a tabela periódica, coloque cada conjunto de átomos em ordem crescente de átomos: **(a)** Cs, K, Rb; **(b)** In, Te, Sn; **(c)** P, Cl, Sr.

7.19 **(a)** Por que os cátions monoatômicos são menores que seus átomos neutros correspondentes? **(b)** Por que os ânions monoatômicos são maiores que seus átomos neutros correspondentes? **(c)** Por que o tamanho dos íons aumenta ao descermos uma coluna da tabela periódica?

7.20 Explique as seguintes variações nos raios atômicos ou iônicos: **(a)** $I^- > I > I^+$; **(b)** $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; **(c)** $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$.

7.21 Considere uma reação representada pelas seguintes esferas:

Qual esfera representa um metal e qual representa um não-metal? Explique.

7.22 Considere as seguintes esferas:

Qual representa Ca, qual representa Ca^{2+} e qual representa Mg^{2+}?

7.23 **(a)** O que é uma série isoeletrônica? **(b)** Qual átomo neutro é isoeletrônico com cada um dos seguintes íons: (*i*) Cl^-; (*ii*) Se^{2-}; (*iii*) Mg^{2+}?

7.24 Selecione os íons ou átomos dos seguintes conjuntos que são isoeletrônicos uns com os outros: **(a)** K^+, Rb^+, Ca^{2+}; **(b)** Cu^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}; **(c)** S^{2-}, Se^{2-}, Ar; **(d)** Fe^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}.

7.25 **(a)** Por que os raios de íons isoeletrônicos diminuem com carga nuclear crescente? **(b)** Qual sofre a maior carga nuclear efetiva, um elétron 2*p* em F^-, um elétron 2*p* em Ne, ou um elétron 2*p* em Na^+?

7.26 Considere S, Cl e K e seus íons mais comuns. **(a)** Coloque os átomos na ordem crescente de tamanho; **(b)** *Coloque os íons em ordem crescente de tamanho.* **(c)** Explique quaisquer diferenças nas ordens de tamanhos atômicos e iônicos.

7.27 Para cada um dos seguintes conjuntos de átomos e íons, ordene os membros em ordem crescente de tamanho: **(a)** Se^{2-}, Te^{2-}, Se; **(b)** Co^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}; **(c)** Ca, Ti^{4+}, Sc^{3+}; **(d)** Be^{2+}, Na^+, Ne.

7.28 Para cada uma das seguintes afirmativas, dê uma explicação: **(a)** Cl^- é maior que Cl; **(b)** S^{2-} é maior que O^{2-}; **(c)** K^+ é maior que Ca^{2+}.

Energia de ionização; afinidades eletrônicas

7.29 Escreva equações que mostrem os processos que descrevem a primeira, a segunda e a terceira energias de ionização de um átomo de telúrio.

7.30 Escreva equações que mostrem o processo para **(a)** as duas primeiras energias de ionização do gálio e **(b)** a quarta energia de ionização do ródio.

7.31 **(a)** Por que as energias de ionização são sempre grandezas positivas? **(b)** *Por que F tem maior energia de ionização do que O?* **(c)** Por que a segunda energia de ionização de um átomo é sempre maior que sua primeira energia de ionização?

7.32 **(a)** Por que o Li tem maior energia de ionização que Na? **(b)** A diferença entre a terceira e a quarta energias de ionização do escândio é bem maior que a diferença entre a terceira e a quarta energias de ionização do titânio. Por quê? **(c)** Por que Li tem uma segunda energia de ionização bem maior que Be?

7.33 **(a)** Qual é a relação geral entre o tamanho de um átomo e sua primeira energia de ionização? **(b)** Qual elemento na tabela periódica tem a maior energia de ionização? E qual tem a menor?

7.34 **(a)** Qual é a tendência nas primeiras energias de ionização dos elementos ao descermos no grupo 7A? Explique como essa tendência se relaciona à variação nos raios atômicos. **(b)** Qual é a tendência das primeiras energias de ionização ao se mover ao longo do quarto período de K para Kr? Como essa tendência se compara com a tendência de tamanhos atômicos?

7.35 Com base em suas posições na tabela periódica, determine qual átomo dos seguintes pares terá a maior primeira energia de ionização: **(a)** O, Ne; **(b)** Mg, Sr; **(c)** K, Cr; **(d)** Br, Sb; **(e)** Ga, Ge.

7.36 Para cada um dos seguintes pares, indique qual elemento tem a maior primeira energia de ionização: **(a)** Sr, Cd; **(b)** Si, C; **(c)** In, I; **(d)** Sn, Xe. (Em cada caso, use a configuração eletrônica e a carga nuclear efetiva para justificar sua resposta.)

7.37 Escreva as configurações eletrônicas para os seguintes íons: **(a)** Sb^{3+}; **(b)** Ga^+; **(c)** P^{3-}; **(d)** Cr^{3+}; **(e)** Zn^{2+}; **(f)** Ag^+.

7.38 Escreva as configurações eletrônicas para os seguintes íons e determine quais têm configurações de gás nobre: *(a)* Mn^{3+}; *(b)* Se^{2-}; *(c)* Sc^{3+}; *(d)* Ru^{2+}; *(e)* Tl^+; *(f)* Au^+.

7.39 Escreva a configuração eletrônica para **(a)** o íon de Co^{3+} e **(b)** o íon de In^+. Quantos elétrons desemparelhados cada um contém?

7.40 Identifique o elemento cujos íons têm as seguintes configurações eletrônicas: **(a)** um íon 3+ com $[Ar]3d^7$; **(b)** um íon 2+ com $[Kr]4d^{10}4s^2$. Quantos elétrons desemparelhados cada um contém?

7.41 Escreva equações, incluindo configurações eletrônicas abaixo das espécies envolvidas, que expliquem a diferença entre a primeira energia de ionização do Se(*g*) e a afinidade eletrônica do Se(*g*).

7.42 Enquanto a afinidade eletrônica do bromo é uma grandeza negativa, ela é positiva para Kr. Use as configurações eletrônicas dos dois elementos para explicar a diferença.

7.43 A afinidade eletrônica do lítio tem valor negativo, ao passo que a afinidade eletrônica do berílio tem valor positivo. Use as configurações eletrônicas para esclarecer essa observação.

[7.44] Escreva uma equação para o processo que corresponde à afinidade eletrônica do íon Mg^+. Escreva também as configurações eletrônicas das espécies envolvidas. A que processo essa equação de afinidade eletrônica corresponde? Qual é a magnitude da variação de energia no processo? (*Dica:* a resposta está na Tabela 7.2.)

Propriedades de metais e não-metais

7.45 De que modo o caráter metálico e a primeira energia de ionização estão relacionados?

7.46 Ordene os seguintes elementos sólidos puros em ordem crescente de condutividade elétrica: P, Ag e Sb. Explique o raciocínio utilizado.

7.47 Para cada um dos seguintes pares, qual elemento terá o maior caráter metálico: **(a)** Li ou Be; **(b)** Li ou Na; **(c)** Sn ou P; **(d)** Al ou B?

7.48 **(a)** Quais informações deste capítulo você pode citar para sustentar o prognóstico de que o caráter metálico dos elementos do grupo 5A aumentará com o aumento do número atômico? **(b)** Caráter não-metálico é o oposto de caráter metálico — o caráter não-metálico diminui à medida que o caráter metálico aumenta. Ordene os seguintes elementos em ordem crescente de caráter não-metálico: Se, Ag, Sn, F e C.

7.49 Verifique se cada um dos seguintes óxidos é iônico ou molecular: SO_2, MgO, Li_2O, P_2O_5, Y_2O_3, N_2O e XeO_3. Explique as razões para suas escolhas.

7.50 Quando os óxidos metálicos reagem com água, o oxigênio geralmente se transforma em íon hidróxido, separado do metal. Por outro lado, quando óxidos não-metálicos reagem com água, o oxigênio acaba como parte da espécie não-metálica. (Por exemplo, na reação de CO_2 com água, o oxigênio permanece com o carbono em H_2CO_3.) **(a)** Dê dois exemplos de metais e dois de não-metais que sustentem essas generalizações; **(b)** Qual a conexão existente entre esse comportamento contrastante de óxidos metálicos e não-metálicos e as energias de ionização?

7.51 **(a)** O que significam os termos óxido ácido e óxido básico? **(b)** Como podemos prever se um óxido será ácido ou básico com base em sua composição?

7.52 Ordene os seguintes óxidos em ordem crescente de acidez: CO_2, CaO, Al_2O_3, SO_3, SiO_2 e P_2O_5.

7.53 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações: **(a)** óxido de bário com água; **(b)** óxido de ferro(II) com ácido perclórico; **c)** trióxido de enxofre com água; **(d)** dióxido de carbono com hidróxido de sódio aquoso.

7.54 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações: **(a)** óxido de potássio com água; **(b)** trióxido de difósforo com água; **(c)** óxido de cromo(III) com ácido clorídrico diluído; **(d)** dióxido de selênio com hidróxido de potássio aquoso.

Tendências de grupo dos metais e não-metais

7.55 Compare os elementos sódio e magnésio com respeito às seguintes *propriedades:* **(a)** *configuração eletrônica;* **(b)** carga iônica mais comum; **(c)** primeira energia de ionização; **(d)** raio atômico. Explique as diferenças entre os dois elementos.

7.56 **(a)** Compare as configurações eletrônicas e os raios atômicos (veja Figura 7.5) do rubídio e da prata. Em que aspectos suas configurações eletrônicas são análogas? Calcule a diferença de raios entre os dois elementos. **(b)** Como o rubídio, a prata é mais comumente encontrada como o íon 1+, Ag^+. No entanto, a prata é muito menos reativa. Explique essas observações.

7.57 **(a)** Por que o cálcio é geralmente mais reativo que o magnésio? **(b)** Por que o cálcio é normalmente menos reativo que o potássio?

7.58 **(a)** Por que o césio é mais reativo mediante água que o lítio? **(b)** Um dos metais alcalinos reage com oxigênio para formar uma substância sólida branca. Quando essa substância é dissolvida em água, a solução dá um teste positivo para peróxido de hidrogênio, H_2O_2. Quando a solução é testada em um bico de gás, uma chama violeta é produzida. Qual é a provável identidade do metal? **(c)** Escreva uma equação química balanceada para a reação da substância branca com água.

7.59 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: **(a)** Potássio metálico queima-se em uma atmosfera de gás cloro. **(b)** Óxido de estrôncio é adicionado à água. **(c)** Uma superfície não-oxidada de lítio metálico é exposta ao gás oxigênio. **(d)** Sódio metálico reage com enxofre fundido.

7.60 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: **(a)** potássio é adicionado à água. **(b)** Bário é adicionado à água. **c)** Lítio é aquecido em nitrogênio, formando nitrito de lítio. **(d)** Magnésio queima-se em oxigênio.

7.61 Use as configurações eletrônicas para explicar por que o hidrogênio exibe propriedades similares às de Li e F.

7.62 **(a)** Como descrito na Seção 7.7, os metais alcalinos reagem com hidrogênio para formar hidretos e reagem com halogênios — por exemplo, flúor — para formar haletos. Compare os papéis do hidrogênio e do halogênio nessas reações. Em que sentido as formas dos produtos do hidrogênio e do halogênio são similares? **(b)** Escreva equações balanceadas para a reação do flúor com cálcio e para a reação do hidrogênio com o cálcio. Quais são as similaridades entre os produtos dessas reações?

7.63 Compare os elementos flúor e cloro em relação às seguintes propriedades: **(a)** configuração eletrônica; **(b)** carga iônica mais comum; **(c)** primeira energia de ionização; **(d)** reatividade à água; **(e)** afinidade eletrônica; **(f)** raio atômico. Explique as diferenças entre os dois elementos.

7.64 Pouco se sabe sobre as propriedades do astato, At, por causa de sua raridade e alta radioatividade. Entretanto, é possível fazermos várias suposições a respeito de suas propriedades. **(a)** Você espera que o elemento seja um gás, um líquido ou um sólido à temperatura ambiente? Explique. **(b)** Qual é a fórmula química do composto que ele forma com Na?

7.65 Até meados dos anos 60 os elementos do grupo 8A eram chamados gases inertes. Por que esse nome foi dado? Por que ele é inapropriado?

7.66 **(a)** Explique a tendência nas reatividades dos gases nobres com o flúor. **(b)** Por que não há um padrão comparativo de reatividade com o cloro?

7.67 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: **(a)** Ozônio se decompõe em dioxigênio. **(b)** Xenônio reage com flúor. (Escreva três equações diferentes.) **(c)** Enxofre reage com gás de hidrogênio. **(d)** Flúor reage com água.

7.68 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: **(a)** Cloro reage com água. (b) Bário metálico é aquecido em uma atmosfera de gás hidrogênio. **c)** Lítio reage com enxofre. **(d)** Flúor reage com magnésio metálico.

7.69 **(a)** Qual você esperaria ser melhor condutor de eletricidade, telúrio ou iodo? **(b)** Como uma molécula de enxofre (em sua forma mais comum à temperatura ambiente) se diferencia de uma molécula de oxigênio? **c)** Por que o cloro é geralmente mais reativo que o bromo?

7.70 **(a)** O enxofre reage com flúor sob condições apropriadas para formar $SF_4(g)$. Escreva uma equação química balanceada para a reação. **(b)** Quais são as fórmulas e nomes dos alótropos do oxigênio? **c)** Por que não seria aconselhável armazenar gás flúor em um recipiente de vidro de sílica (formado principalmente de SiO_2)?

Exercícios adicionais

7.71 Considere os elementos estáveis até o bismuto (Z = 83). Em quantas instâncias as massas atômicas dos elementos estão em ordem inversa dos números atômicos? Qual é a explicação para esses casos?

7.72 Em 1871, Mendeleev descobriu a existência de um elemento que ele chamou de eka-alumínio, o qual teria as seguintes propriedades: massa atômica de cerca de 68 *u*, densidade de cerca de 5,9 g/cm^3, baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e óxido com estequiometria M_2O_3. **(a)** Em 1875, o elemento previsto por Mendeleev foi descoberto. Por qual nome esse elemento é conhecido? **(b)** Use uma referência como o CRC *Handbook of Chemistry and Physics* ou WebElements.com para conferir a precisão das previsões de Mendeleev.

7.73 Os átomos e íons Na, Mg^{+}, Al^{2+} e Si^{3+} são isoeletrônicos. **(a)** Para qual destes a carga nuclear efetiva que atua sobre o elétron mais externo será a menor? **(b)** Para qual ela será a maior? **(c)** De que modo as informações na Tabela 7.2 sustentam sua resposta?

7.74 **(a)** Se os elétrons internos fossem totalmente eficientes em blindar os elétrons de valência e os elétrons de valência não se blindassem mutuamente, qual seria a carga nuclear efetiva atuando sobre o elétron de valência do P? **(b)** Cálculos detalhados indicam que a carga nuclear efetiva é de 5,6+ para os elétrons 3*s* e de 4,9+ para os elétrons 3*p*. Por que os valores para os elétrons de 3*s* e de 3*p* são diferentes? **c)** Se você remover um único elétron de um átomo de P, de qual orbital ele sairá? Explique.

7.75 Ao passarmos os olhos por um período da tabela periódica, por que os tamanhos dos elementos de transição mudam mais gradualmente que aqueles dos elementos representativos?

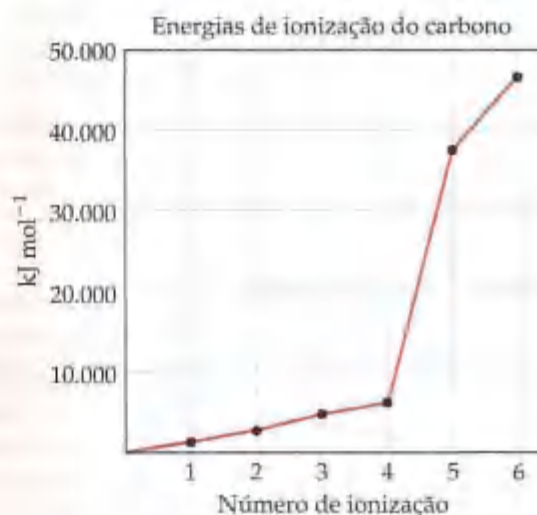
7.76 Baseado nas informações da Figura 7.5, determine as distâncias de ligação em **(a)** MoF_6; **(b)** SF_6; **c)** ClF.

7.77 É possível produzir compostos da forma GeClH3, $GeCl_2H_2$ e $GeCl_3H$. Que valores você espera para os comprimentos de ligação Ge — H e Ge — Cl nesses compostos?

7.78 Praticamente toda a massa de um átomo está no núcleo, que tem um raio muito pequeno. Quando átomos se juntam (por exemplo, dois átomos de flúor em F_2), por que a distância que separa os núcleos é tão maior que os raios dos núcleos?

7.79 Observe, a partir da seguinte tabela, que o aumento no raio atômico ao passarmos de Zr para Hf é menor que ao passarmos de Y para La. Sugira uma explicação para esse efeito.

Raios atômicos (Å)			
Sc	1,44	Ti	1,36
Y	1,62	Zr	1,48
La	1,69	Hf	1,50

7.80 Explique a variação nas energias de ionização do carbono, como mostrado no seguinte gráfico:

[7.81] Os raios atômico e iônico (2+) para o cálcio e para o zinco estão relacionados a seguir:

Raios (Å)			
Ca	1,74	Ca^{2+}	0,99
Zn	1,31	Zn^{2+}	0,74

(a) Explique a razão de o raio iônico em cada caso ser menor que o raio atômico. **(b)** Por que o raio atômico do cálcio é maior que o do zinco? **(c)** Sugira uma razão para a diferença nos raios iônicos ser bem menor que a diferença nos raios atômicos.

7.82 Qual é a relação entre a energia de ionização de um ânion com uma carga 1– como o F^- e a afinidade eletrônica do átomo neutro, F?

7.83 Você concorda com a seguinte afirmativa: 'Um valor negativo para a afinidade eletrônica de um átomo ocorre quando os elétrons externos blindam, do núcleo, apenas incompletamente uns aos outros?' Caso contrário, modifique-a para torná-la mais correta sob seu ponto de vista. Aplique a afirmativa como foi dada ou sua afirmativa alterada para explicar por que a afinidade eletrônica do bromo é – 325 kJ/mol e a do seu vizinho Kr é > 0.

7.84 Utilize a configuração eletrônica de quadrículas para ilustrar o que acontece quando um átomo de oxigênio ganha dois elétrons. Por que é extremamente difícil adicionar um terceiro elétron ao átomo?

[7.85] Use as configurações eletrônicas para explicar as seguintes observações: **(a)** a primeira energia de ionização do fósforo é maior que a do enxofre. **(b)** A afinidade eletrônica do nitrogênio é menor (menos negativa) que a do carbono e a do oxigênio. **(c)** A segunda energia de ionização do oxigênio é maior que a do flúor. **(d)** A terceira energia de ionização do manganês é maior que a do cromo e a do ferro.

7.86 A seguinte tabela fornece as afinidades eletrônicas, em kJ/mol, para os metais do grupo 1B e do grupo 2B:

Cu	Zn
–119	>0
Ag	Cd
–126	>0
Au	Hg
–223	>0

(a) Por que as afinidades eletrônicas dos elementos do grupo 2B são maiores que zero? **(b)** Por que as afinidades eletrônicas dos elementos do grupo 1B tornam-se mais negativas quando descemos no grupo? (*Dica*: examine a tendência das afinidades eletrônicas de outros grupos ao descermos na tabela periódica.)

7.87 O hidrogênio é um elemento incomum porque se comporta algumas vezes como os metais alcalinos e outras vezes como um não-metal. Suas propriedades podem ser explicadas em parte por sua configuração eletrônica e pelos valores para sua energia de ionização e afinidade eletrônica. **(a)** Explique por que a afinidade eletrônica do hidrogênio é mais próxima dos valores para os elementos alcalinos do que para os halogênios. **(b)** A seguinte afirmativa é correta? 'O hidrogênio tem o menor raio atômico covalente entre quaisquer elementos que formem compostos químicos.?' Caso contrário, corrija-a. Caso esteja correta, explique-a em termos de configuração eletrônica. **(c)** Explique por que a energia de ionização do hidrogênio é mais próxima dos valores para os halogênios do que para os metais alcalinos.

[7.88] A primeira energia de ionização da molécula de oxigênio é a necessária para o seguinte processo:

$$O_2(g) \longrightarrow O_2^+(g) + e^-$$

A energia necessária para esse processo é de 1.175 kJ/mol, bem similar à primeira energia de ionização do Xe. Você esperava que o O_2 reagisse com F_2? Caso sua resposta seja sim, sugira um produto ou produtos para essa reação.

7.89 Baseado na leitura deste capítulo, organize as seguintes espécies em ordem crescente de ponto de fusão: K, Br_2, Mg e O_2. Explique os fatores que determinaram essa ordem.

7.90 Use as afinidades eletrônicas, as energias de ionização e as cargas nucleares dos átomos para explicar as seguintes comparações: **(a)** lítio forma Li_2O com o oxigênio e LiF com flúor. **(b)** O flúor tem menor raio atômico que o oxigênio. **(c)** O flúor é um não-metal mais reativo que o oxigênio.

[7.91] Há determinadas similaridades nas propriedades existentes entre o primeiro membro de qualquer família periódica e o elemento localizado abaixo dele à direita na tabela periódica. Por exemplo, em alguns casos o Li se assemelha ao Mg, o Be se assemelha ao Al, e assim por diante. Essa observação é chamada relação diagonal. Usando o que aprendemos neste capítulo, dê uma explicação possível para essa relação.

[7.92] Os elementos na base dos grupos 1A, 2A, 6A, 7A e 8A — Fr, Ra, Po, At e Rn — são todos reativos. Como resultado, menos se sabe sobre suas propriedades físicas e químicas do que dos elementos acima deles. Baseado no que aprendemos neste capítulo, qual desses cinco elementos você esperaria **(a)** ter o caráter menos metálico (isto é, o mais não-metálico); **(b)** ter o menor caráter metálico (isto é, o mais não-metálico); **(c)** ter a maior primeira energia de ionização;. **(d)** ter a menor primeira energia de ionização; **(e)** ter a maior (mais negativa) afinidade eletrônica; **(f)** ter o maior raio atômico; **(g)** se assemelhar menos em aparência ao elemento imediatamente acima dele; **(h)** ter o ponto de fusão mais alto; **(i)** reagir mais exotermicamente com a água?

[7.93] Um historiador descobre um caderno do século XIX no qual foram anotadas algumas observações datadas de 1822 sobre uma substância que se pensava ser um novo elemento. Aqui estão algumas das informações registradas no caderno: dúctil, branco prateado, aparência metálica. Mais maleável que o chumbo. Não é atacado por água. Estável ao ar. Ponto de fusão: 153 °C. Densidade: 7,3 g/cm^3. Condutividade elétrica: 20% da do cobre. Dureza: cerca de 1% da dureza do ferro. Quando 4,20 g dessa substância desconhecida são aquecidos em um excesso de oxigênio, formam-se 5,08 g de um sólido branco. O sólido poderia ser sublimado pelo aquecimento acima de 800 °C. **(a)** Utilizando as informações do texto e de um manual de química do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, e levando-se em consideração algumas variações nos números dos valores atuais, identifique o elemento apresentado; **(b)** escreva uma equação química balanceada para a reação com oxigênio; **(c)** julgando pela Figura 7.2, esse investigador do século XIX poderia ter sido o primeiro a descobrir esse novo elemento?

[7.94] Descobriu-se recentemente que muitos compostos orgânicos que contêm cloro, incluindo as dioxinas, que se pensava ser inteiramente de origem sintética, são formados por processos naturais. Mais de 3 mil compostos organo-halogenados naturais, a maioria envolvendo cloro e bromo, são conhecidos. Esses compostos, nos quais o halogênio está ligado ao carbono, são quase todos materiais não-iônicos. Por que esses materiais não são tipicamente iônicos, como são os compostos inorgânicos de halogênios mais abundantes encontrados na natureza?

Exercícios cumulativos

[7.95] Moseley estabeleceu o conceito de número atômico estudando os raios X emitidos pelos elementos. Os raios X emitidos por alguns dos elementos têm os seguintes comprimentos de onda:

Elemento	Comprimento de onda (Å)
Ne	14,610
Ca	3,358
Zn	1,435
Zr	0,786
Sn	0,491

(a) Calcule a freqüência, v, dos raios X emitidos por cada um dos elementos, em Hz. **(b)** Usando um papel quadriculado (ou programa de computador apropriado), assinale a raiz quadrada de v *versus* o número atômico do elemento. O que você observa no gráfico? **(c)** Explique como o gráfico do item (b) permitiu a Moseley determinar a existência de elementos que ainda não tinham sido descobertos. **(d)** Use o resultado do item (b) para prever o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo ferro. **(e)** Certo elemento emite raios X com comprimento de onda de 0,980 Å. Que elemento você acha que é esse?

[7.96] **(a)** Escreva a configuração eletrônica para o Li, e calcule a carga nuclear efetiva sofrida por seu elétron de valência. **(b)** A energia de um elétron em um átomo ou íon monoeletrônico é igual a $(-2{,}18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)$, onde Z é a carga nuclear e n é o número quântico principal do elétron. Calcule a primeira energia de ionização do Li. **(c)** Compare o resultado de seu cálculo com o valor apresentado na Tabela 7.4 e explique a diferença. **(d)** Qual valor para a carga nuclear efetiva fornece o valor correto para a energia de ionização? Isso está de acordo com sua explicação do item (c)?

[7.97] Uma forma de se medir energias de ionização é a espectroscopia fotoeletrônica (PES), uma técnica baseada no efeito fotoelétrico. (Seção 6.2) Na PES, a luz monocromática é direcionada em uma amostra, fazendo com que os elétrons sejam emitidos. A energia cinética dos elétrons emitidos é medida. A diferença entre a energia dos fótons e a energia cinética dos elétrons corresponde à energia necessária para remover os elétrons (isto é, à energia de ionização). Suponha que um experimento de PES seja realizado e que o vapor de mercúrio seja irradiado com luz ultravioleta de comprimento de onda de 58,4 nm. **(a)** Qual é a energia de um fóton dessa luz, em eV? **(b)** Escreva uma equação que mostre o processo correspondente à primeira energia de ionização do Hg. **(c)** A energia cinética dos elétrons emitidos é medida e é de 10,75 eV. Qual é a primeira energia de ionização do Hg, em kJ/mol?; **(d)** Com referência à Figura 7.10, determine qual dos halogênios tem a primeira energia de ionização mais próxima à do mercúrio.

7.98 Considere a transferência de um elétron na fase gasosa de um átomo de sódio para um átomo de cloro:

$$Na(g) + Cl(g) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

(a) Escreva esta reação como a soma de duas reações, uma que se relacione com a energia de ionização e outra que se relacione com a afinidade eletrônica. **(b)** Use o resultado do item (a), as informações neste capítulo e a lei de Hess para calcular a entalpia da reação anteriormente citada. A reação é exotérmica ou endotérmica? **(c)** A reação entre o sódio metálico e o gás cloro é altamente exotérmica e produz $NaCl(s)$, cuja estrutura foi abordada na Seção 2.6. Comente essa observação relacionada à entalpia calculada para a reação na fase gasosa mencionada anteriormente.

[7.99] Quando o magnésio metálico é queimado ao ar (Figura 3.6), dois produtos são obtidos. Um é o óxido de magnésio, MgO. O outro é o produto da reação do Mg com o nitrogênio molecular, nitrito de magnésio. Quando a água é adicionada ao nitrito de magnésio, ela reage para formar óxido de magnésio e gás de amônia. **(a)** Com base na carga do íon nitrito (Tabela 2.5), determine a fórmula do nitrito de magnésio. **(b)** Escreva uma equação balanceada para a reação do nitrito de magnésio com água. Qual é a força motriz para essa reação? **(c)** Em um experimento, um pedaço de fita de magnésio é queimado em ar em um cadinho. A massa da mistura de MgO e nitrito de magnésio após a queima é de 0,470 g. Quando a água é adicionada ao cadinho, mais uma reação ocorre, e o cadinho é aquecido para que seque até o produto final ser de 0,486 g de MgO. Qual era a porcentagem de massa de nitrito de magnésio na mistura obtida após a queima inicial? **(d)** O nitrito de magnésio pode também ser formado pela reação do metal com a amônia à alta temperatura. Escreva uma equação balanceada para essa reação. Se 6,3 g de fita de Mg reagem com 2,57 g de $NH_3(g)$ e a reação se completa, qual componente é o reagente limitante? Qual a massa de $H_2(g)$ formada na reação? **(e)** A entalpia padrão de formação do nitrito de magnésio sólido é –461,08 kJ/mol^{-1}. Calcule a variação da entalpia padrão para a reação entre o magnésio metálico e o gás amônia.

7.100 **(a)** O comprimento da ligação Bi — Br experimental no tribrometo de bismuto, $BiBr_3$, é de 2,63 Å. Com base nesse valor e nas informações da Figura 7.5, determine o raio atômico de Bi. **(b)** O tribrometo de bismuto é solúvel em soluções ácidas. Ele é formado pelo tratamento do óxido de bismuto(III) sólido com ácido bromídrico aquoso. Escreva uma equação química balanceada para esta reação. **(c)** Enquanto o óxido de bismuto(III) é solúvel em soluções ácidas, é insolúvel em soluções básicas como $NaOH(aq)$. Com base nessas propriedades, o bismuto é considerado um elemento metálico, metalóide ou não-metálico? **(d)** O tratamento de bismuto com gás flúor forma BiF_5. Utilize a configuração eletrônica do Bi para explicar a formação de um composto com esta formulação. **(e)** Enquanto é possível formar BiF_5 da maneira descrita anteriormente, os pentahaletos de bismuto com os outros halogênios não são conhecidos. Explique por que o pentahaleto pode ser formado com flúor, mas não com os outros halogênios. De que forma o comportamento do bismuto se relaciona ao fato de o xenônio reagir com o flúor para formar compostos, mas não com os outros halogênios?

Capítulo 8

Conceitos Básicos de Ligação Química

O termo **ligação iônica** refere-se às forças eletrostáticas que existem entre íons de cargas de sinais contrários. Os íons devem ser formados a partir de átomos pela transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro. As substâncias iônicas geralmente são resultantes da interação de metais do lado esquerdo da tabela periódica com não-metais do lado direito (excluindo-se os gases nobres, do grupo 8A). As ligações iônicas serão abordadas na Seção 8.2.

Uma **ligação covalente** resulta do compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Os exemplos mais familiares de ligação covalente são vistos nas interações entre elementos não-metálicos. Dedicaremos a maior parte deste capítulo e do próximo descrevendo e entendendo as ligações covalentes.

As **ligações metálicas** são encontradas em metais como cobre, ferro e alumínio. Nesses metais cada átomo está ligado a vários átomos vizinhos. Os elétrons ligantes estão relativamente livres para mover-se pela estrutura tridimensional do metal. As ligações metálicas dão origem a tais propriedades metálicas como altas condutividades elétricas e brilho. Examinaremos essas ligações no Capítulo 23.

Óxido de magnésio

Dicromato de potássio (a) Óxido de níquel(II)

Enxofre

Bromo Sacarose

(b)

Magnésio

Ouro Cobre

(c)

Figura 8.1 Exemplos de substâncias nas quais as ligações (a) iônica, (b) covalente e (c) metálica são encontradas.

Símbolos de Lewis

Os elétrons envolvidos em ligações químicas são os *elétrons de valência*, os localizados no nível incompleto mais externo de um átomo. (Seção 6.8) O químico americano G. N. Lewis (1875–1946) sugeriu uma maneira simples de mostrar os elétrons de valência dos átomos e seguir o rastro deles durante a formação da ligação, usando o que hoje conhecemos como símbolos de pontos de elétrons ou simplesmente símbolos de Lewis. O **símbolo de Lewis** para um elemento consiste do símbolo químico do elemento mais um ponto para cada elétron de valência. O enxofre, por exemplo, tem a configuração eletrônica $[Ne]3s^23p^4$; logo, seu símbolo de Lewis mostra seis elétrons de valência:

Os pontos são colocados nos quatro lados do símbolo atômico: acima, abaixo e dos lados esquerdo e direito. Cada lado pode acomodar até dois elétrons. Todos os lados do símbolo são equivalentes; a colocação de dois elétrons em um lado e um elétron do outro é arbitrária.

As configurações eletrônicas e os símbolos de Lewis para os elementos representativos do segundo e terceiro períodos da tabela periódica estão mostrados na Tabela 8.1. Observe que o número de elétrons de valência de qualquer elemento é o mesmo do número do grupo do elemento na tabela periódica. Por exemplo, os símbolos químicos para o oxigênio e o enxofre, membros do grupo 6A, mostram seis pontos cada um.

A regra do octeto

Os átomos freqüentemente ganham, perdem ou compartilham seus elétrons para atingir o número de elétrons do gás nobre mais próximo deles na tabela periódica. Os gases nobres têm distribuições eletrônicas muito estáveis, como evidenciado por suas altas energias de ionização, baixas afinidades por elétrons adicionais e deficiência geral de reatividade química. (Seção 7.8) Como todos os gases nobres (exceto o He), têm oito elétrons de valência, e muitos átomos sofrendo reações também terminam com oito elétrons de valência. Essa observação levou a uma norma conhecida como **regra do octeto**: *os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar elétrons até que eles estejam circundados por oito elétrons de valência.*

Um octeto de elétrons constitui-se de subníveis *s* e *p* completos em um átomo. Em termos de símbolos de Lewis, um octeto pode ser definido como quatro pares de elétrons de valência distribuídos ao redor do átomo, como na configuração para o [Ne] na Tabela 8.1. Existem muitas exceções à regra do octeto, mas ela fornece uma estrutura útil para introduzir muitos conceitos importantes de ligação.

TABELA 8.1 Símbolos de Lewis

Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis
Li	$[He]2s^1$	Li·	Na	$[Ne]3s^1$	Na·
Be	$[He]2s^2$	·Be·	Mg	$[Ne]3s^2$	·Mg·
B	$[He]2s^22p^1$	·Ḃ·	Al	$[Ne]3s^23p^1$	·Ȧl·
C	$[He]2s^22p^2$	·Ċ·	Si	$[Ne]3s^23p^2$	·Ṡi·
N	$[He]2s^22p^3$	·Ṅ:	P	$[Ne]3s^23p^3$	·Ṗ:
O	$[He]2s^22p^4$	:Ȯ:	S	$[Ne]3s^23p^4$	:Ṡ:
F	$[He]2s^22p^5$	·F̈:	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	·C̈l:
Ne	$[He]2s^22p^6$	:N̈e:	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	:Är:

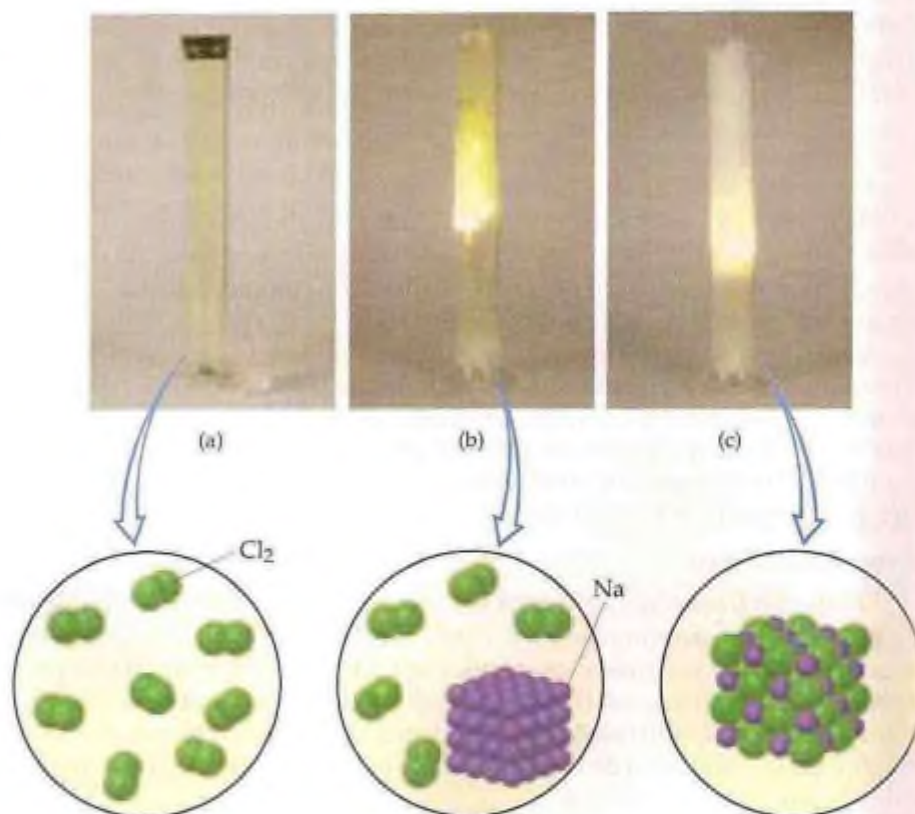
8.2 Ligação iônica

FILME
Formação do cloreto de sódio

MODELO 3-D
Cloreto de sódio

Quando o sódio metálico, Na(*s*), é colocado em contato com o gás cloro, $Cl_2(g)$, ocorre uma reação violenta (Figura 8.2). O produto dessa reação muito violenta é o cloreto de sódio, NaCl(*s*).

$$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_f^\circ = -410{,}9\ kJ \qquad [8.1]$$

Figura 8.2 Reação entre sódio metálico e gás cloro para formar cloreto de sódio. (a) Um recipiente de gás cloro (à esquerda) e um recipiente de sódio metálico (à direita). (b) A formação do NaCl começa quando o sódio é adicionado ao cloro. (c) A reação alguns minutos mais tarde. Essa reação é fortemente exotérmica, liberando tanto calor quanto luz.

O cloreto de sódio é composto de íons Na^+ e Cl^-, arranjados em uma rede tridimensional regular, como mostrado na Figura 8.3.

A formação de Na^+ a partir de Na e de Cl^- a partir de Cl_2 indica que o átomo de sódio perdeu um elétron e um átomo de cloro ganhou um. A transferência de elétrons para formar íons de cargas opostas ocorre quando os átomos envolvidos diferem enormemente em suas atrações por elétrons. O NaCl é um composto iônico comum por-

que consiste em um metal de baixa energia de ionização e um não-metal com alta afinidade por elétrons. (Seções 7.4 e 7.5) Usando os símbolos de pontos de elétrons de Lewis (e um átomo de cloro em vez da molécula Cl_2), podemos representar essa reação como a seguir:

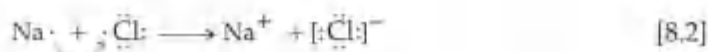
$$\text{Na}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\text{:} \longrightarrow \text{Na}^+ + [\text{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\text{:}]^- \quad [8.2]$$

A seta indica a transferência de um elétron do átomo de Na para um átomo de Cl. Cada íon tem um octeto de elétrons, o octeto no Na^+ sendo os elétrons $2s^2 2p^6$ que estão abaixo do único elétron de valência $3s$ do átomo de Na. Colocamos os colchetes ao redor do íon cloro para enfatizar que os oito elétrons estão localizados exclusivamente no íon Cl^-.

Figura 8.3 A estrutura cristalina do cloreto de sódio. Cada um dos íons de Na^+ é envolto por seis íons Cl^-, e cada íon Cl^- é envolto por seis íons Na^+.

Energias envolvidas na formação da ligação iônica

Como visto na Figura 8.2, a reação do sódio com o cloro é *muito* exotérmica. Na realidade, a Equação 8.1 é a reação de formação de NaCl(*s*) a partir de seus elementos, portanto aquela variação de entalpia para a reação é o ΔH_f° para NaCl(*s*). No Apêndice C vemos que o calor de formação de outras substâncias iônicas também é bastante negativo. Que fatores fazem com que a reação de formação de compostos iônicos seja tão exotérmica?

Na Equação 8.2, representamos a formação de NaCl pela transferência de elétrons de Na para Cl. Entretanto, lembre-se de nossa abordagem sobre energias de ionização: a perda de elétrons por um átomo é sempre um processo endotérmico. (Seção 7.4) Remover um elétron de Na(*g*) para formar $Na^+(g)$ requer 496 kJ/mol. De maneira contrária, quando um não-metal ganha um elétron, o processo é geralmente exotérmico, como visto pelas afinidades eletrônicas negativas dos elementos. (Seção 7.5) A adição de um elétron a Cl(*g*) libera 349 kJ/mol. Se a transferência de um elétron de um átomo para outro fosse o único fator na formação de uma ligação iônica, o processo total raramente seria exotérmico. Por exemplo, a remoção de um elétron de Na(*g*) e a adição a Cl(*g*) é um processo endotérmico que requer 496 – 349 = 147 kJ/mol. Entretanto, isso propõe que os átomos de sódio e cloro estão infinitamente distantes um do outro.

A principal razão para os compostos iônicos serem estáveis é a atração entre os íons de cargas opostas. Essa atração mantém os íons unidos, liberando energia e fazendo com que eles formem um arranjo ou rede como a mostrada para NaCl na Figura 8.3. Uma medida da quantidade de energia necessária para a estabilização que se obtém quando íons de cargas opostas são agrupados em um sólido iônico é dada pela **energia de rede**. *A energia de rede é a energia requerida para separar completamente um mol de um composto sólido iônico em íons gasosos*. Para se ter uma idéia do processo para NaCl, imagine que a estrutura mostrada na Figura 8.3 expande-se de tal forma que as distâncias entre os íons aumente até que fiquem completamente separados. Esse processo requer 788 kJ/mol, que é o valor da energia de rede.

ATIVIDADE
Lei de Coulomb

$$\text{NaCl}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \qquad \Delta H_{\text{rede}} = +788 \text{ kJ/mol} \quad [8.3]$$

O processo oposto, portanto, a aproximação do $Na(g)^+$ e do $Cl(g)^-$ para formar NaCl(*s*), é altamente exotérmico ($\Delta H = -788$ kJ/mol).

A Tabela 8.2 relaciona as energias de rede de NaCl e de outros compostos iônicos. Todas têm valores muito positivos, indicando que os íons estão fortemente atraídos uns pelos outros nesses sólidos. A energia liberada pela atração entre os íons de cargas contrárias mais do que compensa a natureza endotérmica das energias de ionização, tornando a formação de compostos iônicos um processo exotérmico. As fortes atrações também fazem com que a maioria dos materiais iônicos seja dura e quebradiça, com altos pontos de fusão. (O NaCl funde-se a 801 °C.)

O valor da energia de rede de um sólido depende das cargas dos íons, de seus tamanhos e de seus arranjos no sólido. Vimos no Capítulo 5 (Seção 5.1) que a energia potencial da interação entre duas partículas carregadas é dada por:

$$E_{el} = \kappa \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad [8.4]$$

TABELA 8.2 Energias de rede para alguns compostos iônicos

Composto	Energia de rede (kJ/mol)	Composto	Energia de rede (kJ/mol)
LiF	1.030	$MgCl_2$	2.326
LiCl	834	$SrCl_2$	2.127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3.795
NaCl	788	CaO	3.414
NaBr	732	SrO	3.217
NaI	682		
KF	808	ScN	7.547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

Nessa equação Q_1 e Q_2 são as cargas nas partículas, d é a distância entre seus centros e κ é uma constante $8{,}99 \times 10^9$ J m/C^2. A Equação 8.4 indica que as interações de atração entre dois íons com cargas de sinais contrários aumentam à medida que os módulos de suas cargas também aumentam e que a distância entre seus centros diminui. Portanto, *para determinado arranjo de íons, a energia de rede aumenta à proporção que as cargas nos íons aumentam e que seus raios diminuem.* A energia de rede depende basicamente das cargas iônicas, uma vez que os raios iônicos não variam dentro de uma faixa muito larga.

COMO FAZER 8.1

Sem consultar a Tabela 8.2, ordene os seguintes compostos iônicos em ordem crescente de energia de rede: NaF, CsI e CaO.

Solução

Análise: precisamos determinar como o módulo da carga e a distância entre os centros iônicos afetam a energia de rede.

Planejamento: usaremos a Equação 8.4 para responder a essa questão.

Resolução: NaF consiste em íons Na^+ e F^-, CsI, de íons Cs^+ e I^- e CaO, de íons Ca^{2+} e O^{2-}. Em virtude de o produto das cargas, Q_1Q_2, aparecer no numerador da Equação 8.4, a energia de rede aumentará drasticamente quando as cargas dos íons aumentar. Assim, esperamos que a energia de rede do CaO, que tem íons 2+ e 2–, seja a maior das três.

As cargas iônicas em NaF e em CsI são as mesmas. Como resultado, a diferença nas respectivas energias de rede dependerá da diferença na distância entre os centros dos íons em seus cristais. Como os tamanhos dos íons aumenta à medida que descemos um grupo na tabela periódica (Seção 7.3), sabemos que Cs^+ é maior que Na^+, e I^- é maior que F^-. Portanto, a distância entre os íons Na^+ e F^- no NaF será menor que a distância entre os íons Cs^+ e I^- no CsI. Como conseqüência, a energia de rede de NaF deve ser maior que a do CsI.

Conferência: a Tabela 8.2 confirma a ordem das energias de rede como CsI $<$ NaF $<$ CaO.

PRATIQUE

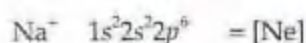
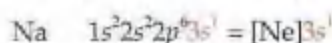
Qual substância você esperaria ter a maior energia de rede, AgCl, CuO ou CrN?

Resposta: CrN

Configurações eletrônicas de íons dos elementos representativos

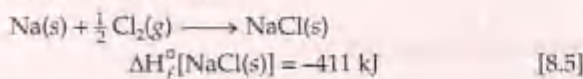
Começamos a considerar as configurações eletrônicas dos íons na Seção 7.4. À luz do exame das ligações iônicas, continuaremos com essa discussão aqui. O estudo das energias envolvidas na formação da ligação iônica ajuda a explicar a tendência que muitos íons possuem de adquirir configurações eletrônicas de gás nobre. Por exemplo, o sódio perde rapidamente um elétron para formar Na^+, que tem a mesma configuração eletrônica do Ne:

$$\text{Na} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 = [\text{Ne}]3s^1$$

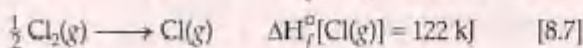
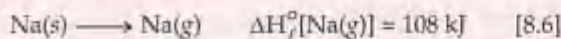
$$\text{Na}^+ \quad 1s^2 2s^2 2p^6 \quad = [\text{Ne}]$$

Um olhar mais de perto Cálculo de energias de rede: ciclo de Born–Haber

A energia de rede é um conceito útil porque ela se relaciona diretamente à estabilidade de um sólido iônico. Infelizmente, a energia de rede não pode ser determinada diretamente por experimento. Ela pode, no entanto, ser calculada pela visualização da formação de um composto iônico como ocorre em uma série de etapas bem definidas. Podemos, então, usar a lei de Hess (Seção 5.6) para unir essas etapas de modo a fornecer a energia de rede para o composto. Ao fazer isso, construímos um **ciclo de Born–Haber**, um ciclo termoquímico ao qual foi dado esse nome em homenagem a dois cientistas alemães, Max Born (1882–1970) e Fritz Haber (1868–1934), que o introduziram para analisar os fatores que contribuem para a estabilidade dos compostos iônicos.

No ciclo Born–Haber para NaCl, consideramos a formação de NaCl(*s*) a partir dos elementos Na(*s*) e $Cl_2(g)$ por duas rotas diferentes, como mostrado na Figura 8.4. A variação de entalpia para a rota direta (seta vermelha) é o calor de formação de NaCl(*s*).

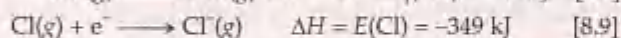
$$Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_f^\circ[NaCl(s)] = -411 \text{ kJ} \qquad [8.5]$$

A rota indireta consiste em cinco etapas, mostradas pelas setas verdes na Figura 8.4. Primeiro, geramos átomos gasosos de sódio pela vaporização do metal de sódio. Depois, formamos átomos gasosos de cloro por quebra das ligações nas moléculas de Cl_2. As variações de entalpia para esses processos estão disponíveis para nós como entalpias de formação (Apêndice C):

$$Na(s) \longrightarrow Na(g) \qquad \Delta H_f^\circ[Na(g)] = 108 \text{ kJ} \qquad [8.6]$$

$$\tfrac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad \Delta H_f^\circ[Cl(g)] = 122 \text{ kJ} \qquad [8.7]$$

Ambos os processos são endotérmicos; necessita-se de energia para gerar sódio gasoso e átomos de cloro.

Nas duas próximas etapas removemos o elétron de Na(*g*) para formar $Na^+(g)$ e, em seguida, adicionar o elétron a Cl(*g*) para formar $Cl^-(g)$. As variações de entalpia para esses processos são iguais à primeira energia de ionização de Na, I_1(Na) e a afinidade eletrônica de Cl, indicadas como *E*(Cl), respectivamente. (Seções 7.4 7.5)

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad \Delta H = I_1(Na) = 496 \text{ kJ} \qquad [8.8]$$

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta H = E(Cl) = -349 \text{ kJ} \qquad [8.9]$$

Finalmente, combinamos os íons gasosos de sódio e cloro para formar o cloreto de sódio sólido. Como esse processo é apenas o inverso da energia de rede (a quebra de um sólido em íons gasosos), a variação de entalpia é o negativo da energia de rede, a quantidade que queremos determinar:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H = -\Delta H_{rede} = ? \qquad [8.10]$$

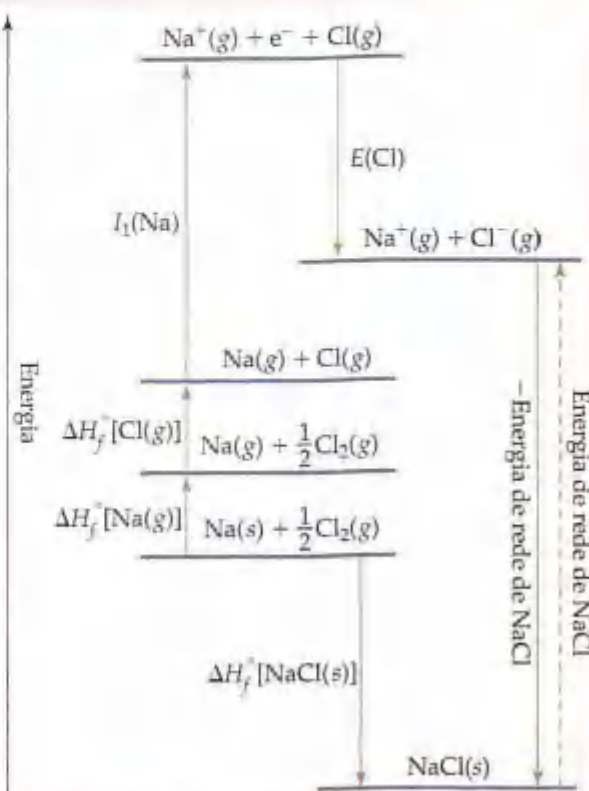
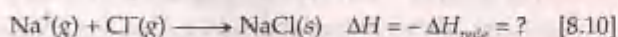



Figura 8.4 Um ciclo de Born–Haber mostra as relações energéticas na formação de sólidos iônicos a partir dos elementos. A entalpia de formação de NaCl(*s*) a partir do sódio e cloro elementar (Equação 8.5) é igual à soma das energias de várias etapas individuais (equações 8.6 a 8.10) pela lei de Hess.

A soma das cinco etapas na rota indireta nos fornece NaCl(*s*) a partir de Na(*s*) e $\tfrac{1}{2}Cl_2(g)$. Dessa forma, a partir da lei de Hess, sabemos que a soma das variações de entalpia para essas cinco etapas é igual à da rota direta, indicada pela seta vermelha, Equação 8.5:

$$\Delta H_f^\circ[NaCl(s)] = \Delta H_f^\circ[Na(g)] + \Delta H_f^\circ[Cl(g)] + I_1(Na) + E(Cl) - \Delta H_{rede}$$

$$-411 \text{ kJ} = 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - \Delta H_{rede}$$

Resolvendo para ΔH_{rede}:

$$\Delta H_{rede} = 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} + 411 \text{ kJ} = 788 \text{ kJ}$$

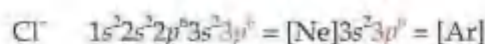
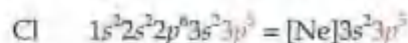
Assim, a energia de rede para NaCl é 788 kJ/mol.

Mesmo que a energia de rede aumente com o aumento da carga iônica, nunca encontraremos compostos iônicos que contenham íons Na^{2+}. O segundo elétron a ser removido teria de vir de um nível mais interno do átomo de sódio, que requer uma quantidade muito grande de energia. (Seção 7.4) O aumento na energia de rede não é

suficiente para compensar a energia necessária à remoção de um elétron de nível mais interno. Assim, o sódio e os outros elementos metálicos do grupo 1A são encontrados em substâncias iônicas apenas como íons 1+.

Similarmente, a adição de elétrons aos não-metais é exotérmica ou apenas ligeiramente endotérmica desde que os elétrons sejam adicionados ao nível de valência. Portanto, um átomo de Cl recebe facilmente um elétron para formar Cl^-, que tem a mesma configuração eletrônica do Ar:

$$\text{Cl} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = [\text{Ne}]3s^2 3p^5$$

$$\text{Cl}^- \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ne}]3s^2 3p^6 = [\text{Ar}]$$

Um segundo elétron teria de ser adicionado ao próximo maior nível do átomo de Cl, energeticamente muito desfavorável. Conseqüentemente, nunca observamos íons Cl^{2-} em compostos iônicos.

Usando esses conceitos, esperamos que os compostos iônicos dos metais representativos dos grupos 1A, 2A e 3A contenham cátions com cargas 1+, 2+ e 3+, respectivamente. De modo similar, os compostos iônicos de não-metais dos grupos 5A, 6A e 7A geralmente contêm ânions de cargas 3–, 2– e 1–, respectivamente. Encontraremos muito raramente compostos iônicos de não-metais do grupo 4A (C, Si e Ge). Os elementos mais pesados do grupo 4A (Sn e Pb) são metais e encontrados normalmente como cátions 2+ em compostos iônicos: Sn^{2+} e Pb^{2+}. O comportamento está consistente com o aumento do caráter metálico observado quando descemos uma coluna da tabela periódica. (Seção 7.6)

COMO FAZER 8.2

Determine o íon normalmente formado para os seguintes átomos: **(a)** Sr; **(b)** S; **(c)** Al.

Solução

Em cada caso podemos usar as posições dos elementos na tabela periódica para supor se haverá formação de um cátion ou de um ânion. Podemos usar a configuração eletrônica para determinar o íon que é mais provável de ser formado. **(a)** O estrôncio é um metal do grupo 2A e, portanto, formará um cátion. Sua configuração eletrônica é $[Kr]5s^2$; logo, esperamos que os dois elétrons de valência possam ser perdidos com facilidade para fornecer o íon Sr^{2+}. **(b)** O enxofre é um não-metal do grupo 6A e, portanto, tende a ser encontrado como ânion. Sua configuração eletrônica ($[Ne]3s^2 3p^4$) tem dois elétrons a menos que a configuração de gás nobre. Esperamos, assim, que o enxofre tenda a formar íons S^{2-}. **(c)** O alumínio é um metal do grupo 3A. Conseqüentemente esperamos que ele forme íons Al^{3+}.

PRATIQUE

Determine as cargas nos íons formados após a reação do magnésio com o nitrogênio.

Resposta: Mg^{2+} e N^{3-}

Íons de metais de transição

Como as energias de ionização aumentam de forma rápida para cada elétron removido sucessivamente, as energias de rede dos compostos iônicos são em geral grandes o suficiente para compensar apenas a perda de até três elétrons dos átomos. Naturalmente, encontramos cátions com cargas 1+, 2+ ou 3+ em compostos iônicos. Entretanto, muitos metais de transição têm mais de três elétrons além do cerne de gás nobre. A prata, por exemplo, tem configuração eletrônica $[Kr]4d^{10}5s^1$. Os metais do grupo 1B (Cu, Ag, Au) geralmente são encontrados como íons 1+ (como em CuBr e AgCl). Ao formar Ag^+, o elétron de 5*s* é perdido, deixando um subnível 4*d* totalmente preenchido. Como nesse exemplo, os metais de transição quase sempre não formam íons com configurações de gás nobre. A regra do octeto, apesar de útil, é claramente limitada em seu alcance.

Lembre-se da discussão na Seção 7.4 de que quando um íon positivo é formado a partir de um átomo, os elétrons são sempre perdidos do subnível com o maior valor de *n*. Portanto, *ao formar íons, os metais de transição perdem primeiro os elétrons* s *do nível de valência, em seguida, tantos elétrons* d *quantos necessários para atingir a carga do íon*. Consideremos o Fe, com a configuração eletrônica $[Ar]3d^6 4s^2$. Ao formar o íon Fe^{2+}, os dois elétrons 4*s* são perdidos, levando a uma configuração eletrônica $[Ar]3d^6$. A remoção de um elétron adicional fornece o íon Fe^{3+}, cuja configuração eletrônica é $[Ar]3d^5$.

Íons poliatômicos

Vamos reconsiderar rapidamente as tabelas 2.4 e 2.5, que relacionam os íons comuns. (Seção 2.8) Vários cátions e muitos ânions comuns são poliatômicos. Os exemplos incluem o íon amônio, NH_4^+, e o íon carbonato, CO_3^{2-}. Nos íons poliatômicos dois ou mais átomos estão ligados predominantemente por ligações covalentes. Eles for-

mam um grupo estável que possui carga positiva ou negativa. Examinaremos as forças das ligações covalentes nesses íons no Capítulo 9. No momento, precisamos entender apenas que o grupo de átomos de forma geral age como uma espécie carregada na formação de um composto iônico com um íon de carga oposta.

8.3 Ligação covalente

Substâncias iônicas possuem várias propriedades características. Normalmente são substâncias quebradiças com altos pontos de fusão. Em geral são cristalinas, significando que os sólidos têm superfícies planas que fazem ângulos característicos entre si. Cristais iônicos freqüentemente podem ser divididos, isto é, quebram-se de maneira regular em superfícies planas. Essas características resultam das forças eletrostáticas que mantêm os íons em arranjo tridimensional rígido e bem-definido, como o mostrado na Figura 8.3.

A grande maioria das substâncias químicas não tem as características de materiais iônicos. Muitas das substâncias com as quais temos contato em nosso dia-a-dia, como a água, tendem a ser gases, líquidos ou sólidos com baixos pontos de fusão. Muitas, como a gasolina, vaporizam-se rapidamente. Outras são maleáveis nas formas sólidas — por exemplo, sacolas plásticas e parafina.

Para a grande classe de substâncias químicas que não se comportam como substâncias iônicas, precisamos de um modelo diferente para a ligação química entre os átomos. G. N. Lewis inferiu que os átomos poderiam adquirir uma configuração eletrônica de gás nobre pelo compartilhamento de elétrons com outros átomos. Como observamos na Seção 8.1, uma ligação química formada desse modo é chamada *ligação covalente*.

Elétron
Atração
Núcleo
Repulsão

(a)

(b)

Figura 8.5 (a) Atrações e repulsões entre elétrons e núcleos na molécula de hidrogênio. (b) Distribuição eletrônica na molécula de H_2. A concentração de densidade eletrônica entre os núcleos leva a uma força de atração líquida que constitui a ligação covalente que mantém a molécula unida.

A molécula de hidrogênio, H_2, fornece o exemplo mais simples possível de ligação covalente. Quando dois átomos de hidrogênio estão próximos o suficiente um do outro, ocorrem interações eletrostáticas entre eles. Os dois núcleos carregados positivamente repelem-se mutuamente, assim como os dois elétrons carregados negativamente, enquanto o núcleo e os elétrons atraem um ao outro, como mostrado na Figura 8.5 (a). Para que a molécula H_2 exista como entidade estável, as forças atrativas devem exceder as forças repulsivas. Mas por que isso?

Usando os métodos de mecânica quântica semelhantes aos empregados para os átomos (Seção 6.5), é possível calcular a distribuição de densidade eletrônica nas moléculas. Esse tipo de cálculo para H_2 mostra que as atrações entre os núcleos e os elétrons fazem com que a densidade eletrônica concentre-se entre os núcleos, como mostrado na Figura 8.5 (b). Como conseqüência, o balanço das interações eletrostáticas é de atração. Assim, os átomos no H_2 são mantidos juntos, principalmente porque os dois núcleos são atraídos eletrostaticamente pela concentração de cargas negativas entre eles. Em suma, o par de elétrons compartilhado em qualquer ligação covalente atua como uma espécie de 'cola' para unir os átomos, como na molécula de H_2.

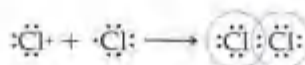
Estruturas de Lewis

A formação de ligações covalentes pode ser representada usando os símbolos de Lewis para os átomos constituintes. A formação da molécula de H_2 a partir de dois átomos de H pode ser representada como:

$$\mathrm{H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{:}H}$$

Desse modo, cada átomo de hidrogênio adquire um segundo elétron, atingindo a configuração estável de dois elétrons do hélio.

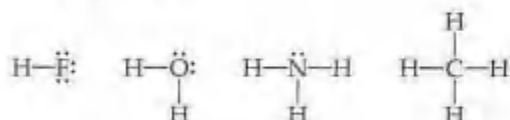
A formação de uma ligação entre dois átomos de cloro para dar uma molécula de Cl_2 pode ser representada de modo similar:

$$\mathrm{:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:}$$

Pelo compartilhamento do par de elétrons ligante, cada átomo de cloro tem oito elétrons (um octeto) no nível de valência. Atingindo, assim, a configuração eletrônica de gás nobre do argônio.

As estruturas mostradas aqui para H_2 e Cl_2 são chamadas **estruturas de Lewis** (ou estruturas de pontos de elétrons de Lewis). Ao escrever as estruturas de Lewis, geralmente mostramos cada par de elétrons compartilhado entre os átomos como um traço e os pares de elétrons não compartilhados como pares de pontos. Escrevendo dessa forma, as estruturas de Lewis para H_2 e Cl_2 são mostradas como a seguir:

H—H   :C̈l—C̈l:

Para os não-metais, o número de elétrons de valência em um átomo neutro é o mesmo do número do grupo. Podemos, pois, prever que os elementos da coluna 7A, como o F, formariam uma ligação covalente para atingir um octeto; os elementos de 6A, como O, formariam duas ligações covalentes; os elementos de 5A, como o N, formariam três ligações covalentes; e os elementos de 4A, como C, formariam quatro ligações covalentes. Essas previsões são confirmadas em muitos compostos. Por exemplo, considere os compostos mais simples do hidrogênio com não-metais do segundo período da tabela periódica:

H—F̤̈:   H—Ö:(—H)   H—N̈(—H)—H   H—C(—H)(—H)—H

Assim, o modelo de Lewis tem êxito em explicar as composições de muitos compostos de não-metais, nos quais as ligações covalentes predominam.

COMO FAZER 8.3

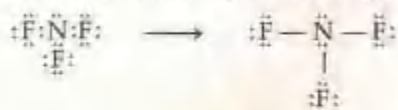
Dados os símbolos de Lewis para os elementos nitrogênio e flúor mostrados na Tabela 8.1, determine a fórmula do composto binário estável formado pela reação do nitrogênio com o flúor e desenhe a correspondente estrutura de Lewis.

Solução

Análise: os símbolos de Lewis para o nitrogênio e flúor na Tabela 8.1 revelam que o nitrogênio tem cinco elétrons no nível de valência e o flúor tem sete.

Planejamento: precisamos encontrar uma combinação de dois elementos que resultam em um octeto de elétrons ao redor de cada átomo no composto. O nitrogênio necessita de três elétrons adicionais para completar seu octeto, enquanto o flúor necessita de apenas um. O compartilhamento de um par de elétrons entre os dois átomos resultaria em um octeto de elétrons para o flúor.

Resolução: o nitrogênio tem de compartilhar um par de elétrons com três átomos de flúor para completar seu octeto. Assim, a estrutura de Lewis para o composto resultante, NF_3, é como a seguir:

:F̤̈:N̤̈:F̤̈: (com :F̤̈: abaixo do N) ⟶ :F̤̈—N̈(—F̤̈:)—F̤̈:

Conferência: cada par de elétrons compartilhado é representado por uma linha. Cada um dos três átomos de flúor e o átomo central de nitrogênio tem um octeto de elétrons.

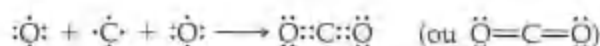
PRATIQUE

Compare os símbolos de Lewis para o neônio com a estrutura de Lewis para o metano, CH_4. Qual a principal semelhança entre as distribuições dos elétrons ao redor do átomo de neônio e de carbono? Em que importante aspecto elas são diferentes?

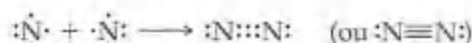
Resposta: ambos os átomos têm um octeto de elétrons ao redor deles. Entretanto, os elétrons ao redor do neônio são pares de elétrons não compartilhados, enquanto aqueles ao redor do carbono estão compartilhados com os quatro átomos de hidrogênio.

Ligações múltiplas

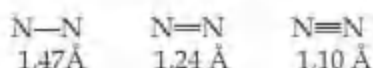
O compartilhamento de um par de elétrons constitui uma ligação covalente simples, geralmente chamada **ligação simples**. Em muitas moléculas, os átomos atingem os octetos pelo compartilhamento de mais de um par de elétrons entre eles. Quando dois pares de elétrons são compartilhados, dois traços são desenhados, representando uma **ligação dupla**. No dióxido de carbono, por exemplo, as ligações ocorrem entre o carbono, que tem quatro elétrons no nível de valência, e o oxigênio, que tem seis:

$$:\ddot{\text{O}}: + \cdot\dot{\text{C}}\cdot + :\ddot{\text{O}}: \longrightarrow \ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}} \quad (\text{ou } \ddot{\text{O}}{=}\text{C}{=}\ddot{\text{O}})$$

Como o diagrama mostra, cada oxigênio atinge um octeto de elétrons compartilhando dois pares de elétrons com o carbono. O carbono, por outro lado, atinge um octeto de elétrons compartilhando dois pares com dois átomos de oxigênio.

Uma **ligação tripla** corresponde ao compartilhamento de três pares de elétrons, como na molécula de N_2:

$$:\dot{\text{N}}\cdot + \cdot\dot{\text{N}}: \longrightarrow :\text{N}:::\text{N}: \quad (\text{ou } :\text{N}{\equiv}\text{N}:)$$

Uma vez que cada átomo de nitrogênio possui cinco elétrons em seu nível de valência, três pares de elétrons devem ser compartilhados para atingir a configuração de octeto.

As propriedades de N_2 estão completamente de acordo com a estrutura de Lewis. O nitrogênio é um gás diatômico com reatividade excepcionalmente baixa que resulta da ligação nitrogênio–nitrogênio muito estável. Estudos da estrutura de N_2 revelam que os átomos de nitrogênio estão separados por apenas 1,10 Å. A curta distância de ligação N—N é uma conseqüência da ligação tripla entre os átomos. A partir dos estudos estruturais de muitas substâncias diferentes nas quais os átomos de nitrogênio compartilham um ou dois pares de elétrons, temos aprendido que a distância média entre os átomos de nitrogênio ligados varia com o número de pares de elétrons compartilhados:

N—N	N═N	N≡N
1,47Å	1,24 Å	1,10 Å

Como regra geral, a distância entre os átomos ligados diminui à medida que o número de pares de elétrons compartilhados aumenta.

8.4 Polaridade da ligação e eletronegatividade

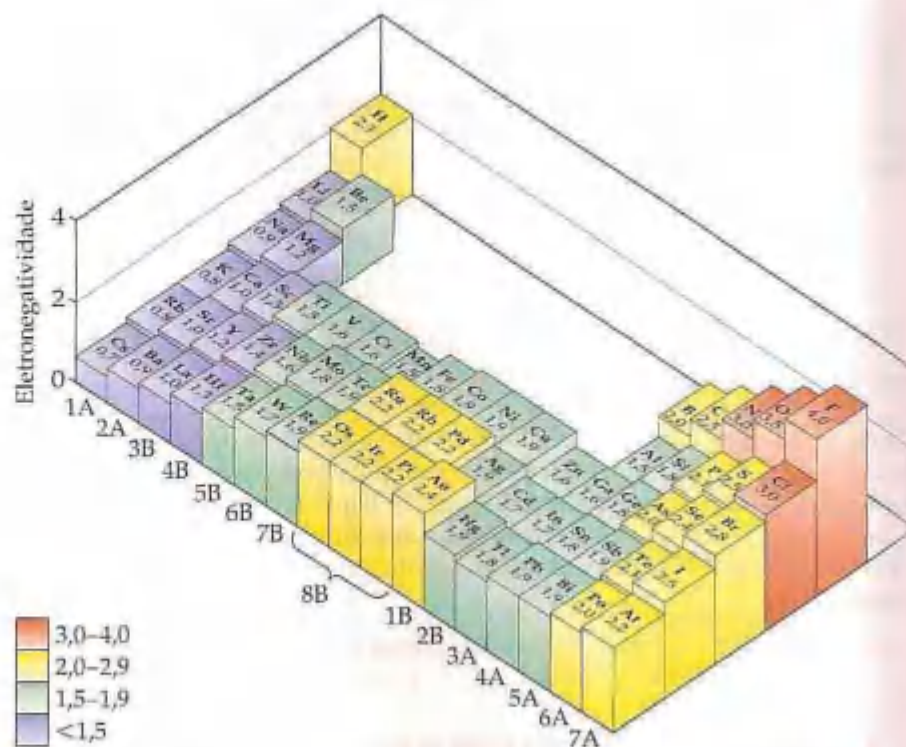
Quando dois átomos idênticos se ligam, como em Cl_2 ou N_2, os pares de elétrons devem estar compartilhados igualmente. Em compostos iônicos como NaCl, por outro lado, essencialmente não existe compartilhamento de elétrons. O NaCl é mais bem descrito como constituído de íons Na^+ e Cl^-. O elétron 3s do átomo de Na é, na realidade, transferido completamente para o cloro. As ligações que ocorrem na maioria das substâncias covalentes encaixam-se em algum ponto entre esses dois extremos.

O conceito de **polaridade de ligação** ajuda a descrever o compartilhamento de elétrons entre os átomos. Uma **ligação covalente apolar** é aquela na qual os elétrons estão igualmente compartilhados entre dois átomos. Em uma **ligação covalente polar** um dos átomos exerce maior atração pelos elétrons ligantes que o outro. Se a diferença na habilidade relativa em atrair elétrons é grande o suficiente, uma ligação iônica é formada.

Eletronegatividade

Usamos a grandeza chamada eletronegatividade para estimar se determinada ligação será covalente apolar, covalente polar ou iônica. A **eletronegatividade** é definida como a habilidade de um átomo em atrair elétrons para si *em certa molécula*. A eletronegatividade de um átomo em uma molécula está relacionada a sua energia de ionização e a sua afinidade eletrônica, que são propriedades de átomos isolados. A *energia de ionização* mede quão fortemente um átomo segura seus elétrons. (Seção 7.4) De forma similar, a *afinidade eletrônica* é uma medida de quão facilmente um átomo atrai elétrons adicionais. (Seção 7.5) Um átomo com afinidade eletrônica muito negativa e alta energia de ionização tanto atrairá elétrons de outros átomos quanto resistirá em ter seus elétrons atraídos por outros, além do que será altamente eletronegativo.

Estimativas numéricas das eletronegatividades podem ser baseadas em variedade de propriedades, não apenas a energia de ionização e afinidade eletrônica. A primeira e mais usada escala de eletronegatividades foi desenvolvida pelo químico norte-americano Linus Pauling (1901–1994), que baseou sua escala em dados termodinâmicos. A Figura 8.6 mostra os valores das eletronegatividades de Pauling para muitos elementos. Os valores são sem unidades. O flúor, o elemento mais eletronegativo, tem eletronegatividade de 4,0. O elemento menos eletronegativo, o césio, tem eletronegatividade de 0,7. Os valores de todos os outros elementos estão entre esses dois extremos.

Figura 8.6 Eletronegatividades dos elementos.

Em cada período geralmente existe um aumento contínuo na eletronegatividade da esquerda para a direita, isto é, a partir do elemento mais metálico para o menos metálico. Com algumas exceções (especialmente nos metais de transição), a eletronegatividade diminui com o aumento do número atômico em um grupo e as afinidades eletrônicas não variam muito. Você não precisa memorizar os valores numéricos para as eletronegatividades. Em vez disso, você deve saber as tendências periódicas de forma que possa determinar, entre dois elementos, qual será o mais eletronegativo.

Eletronegatividade e polaridade de ligação

Podemos usar a diferença na eletronegatividade entre dois átomos para medir a polaridade da ligação entre eles. Considere esses três compostos contendo flúor:

Composto	F_2	HF	LiF
Diferença de eletronegatividade	4,0 – 4,0 = 0	4,0 – 2,1 = 1,9	4,0 – 1,0 = 3,0
Tipo de ligação	Covalente apolar	Covalente polar	Iônica

No F_2 os elétrons são compartilhados igualmente entre os átomos de flúor e a ligação covalente é *apolar*. Uma ligação covalente apolar ocorre quando as eletronegatividades dos átomos são iguais.

No HF o átomo de flúor tem eletronegatividade maior que a do átomo de hidrogênio, tornando o compartilhamento de elétrons desigual; a ligação é *polar*. Uma ligação covalente polar ocorre quando átomos diferem nas eletronegatividades. No HF o flúor, mais eletronegativo, atrai a densidade eletrônica afastando-a do átomo de hidrogênio, menos eletronegativo. Portanto, parte da densidade eletrônica ao redor do núcleo de hidrogênio é puxada para o núcleo de flúor, deixando uma carga parcial positiva no átomo de hidrogênio e uma carga parcial negativa no átomo de flúor. Podemos representar essa distribuição de cargas como:

$$\overset{\delta+}{\mathrm{H}}-\overset{\delta-}{\mathrm{F}}$$

O $\delta+$ e o $\delta-$ (lê-se 'delta mais' e 'delta menos') simbolizam as cargas parciais positivas e negativas, respectivamente. Esse deslocamento de densidade eletrônica em direção ao átomo mais eletronegativo pode ser visto nos resultados de cálculos de distribuições eletrônicas. A Figura 8.7 mostra as distribuições de densidade eletrônica no F_2, no HF e no LiF, com as regiões do espaço que têm densidades eletrônicas relativamente mais altas mostradas em vermelho, e as de densidade eletrônica relativamente mais baixa, mostradas em azul. Você

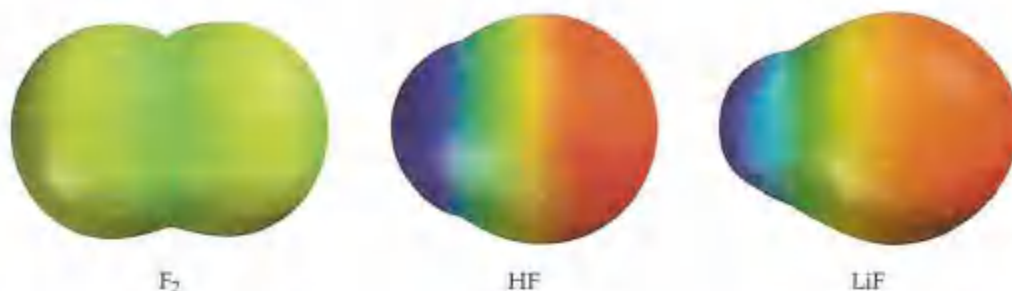



Figura 8.7 Distribuições de densidade eletrônica calculadas para F_2, HF e LiF. As regiões de densidade eletrônica relativamente baixa são mostradas em cinza bem claro, as de densidade eletrônica relativamente alta são mostradas em cinza mais escuro.

pode ver que no F_2 a distribuição é simétrica. No HF está claro o deslocamento em direção ao flúor e no LiF o deslocamento é ainda maior.[1]

Na estrutura tridimensional para o LiF, igual àquela mostrada para NaCl na Figura 8.3, a transferência de carga eletrônica é praticamente completa. A ligação resultante é, portanto, iônica. Esses exemplos ilustram, naturalmente, que *quanto maior a diferença na eletronegatividade entre os átomos, mais polares serão suas ligações.* A ligação covalente apolar situa-se em um extremo de uma série contínua de tipos de ligação, e a ligação iônica situa-se no outro extremo. Entre elas está uma faixa larga de ligações covalentes, diferindo na extensão na qual existe compartilhamento desigual de elétrons.

COMO FAZER 8.4

Qual ligação é mais polar: **(a)** B—Cl ou C—Cl; **(b)** P—F ou P—Cl? Indique em cada caso qual átomo tem a carga parcial negativa.

Solução **(a)** A diferença nas eletronegatividades do cloro e do boro é $3{,}0 - 2{,}0 = 1{,}0$; a diferença entre o cloro e o carbono é $3{,}0 - 2{,}5 = 0{,}5$. Conseqüentemente, a ligação B—Cl é mais polar; o átomo de cloro possui carga parcial negativa porque tem maior eletronegatividade. Deveríamos ser capazes de chegar a essa mesma conclusão usando as tendências periódicas em vez de usar uma tabela de eletronegatividades. Uma vez que o boro está à esquerda do carbono na tabela periódica, poderíamos supor que ele tem menor atração por elétrons. O cloro, estando no lado direito da tabela periódica, tem atração mais forte por elétrons. A ligação mais polar será a ligação entre os átomos que têm a menor atração por elétrons (boro) e o que tem a maior atração (cloro).

(b) Como o flúor está acima do cloro na tabela periódica, ele será mais eletronegativo. De fato, as eletronegatividades são $F = 4{,}0$, $Cl = 3{,}0$. Dessa forma, a ligação P—F será mais polar que a ligação P—Cl. Você deve comparar as diferenças de eletronegatividade para as duas ligações para verificar essa previsão. O átomo de flúor carrega a carga parcial negativa.

PRATIQUE

Qual das seguintes ligações é mais polar: S—Cl, S—Br, Se—Cl ou Se—Br?

Resposta: Se—Cl

Momentos de dipolo

A diferença de eletronegatividades entre H e F leva a uma ligação covalente polar na molécula HF. Como conseqüência, existe uma concentração de carga negativa no átomo mais eletronegativo de F, deixando o átomo menos eletronegativo de H no lado positivo da molécula. Toda molécula como a de HF, na qual o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, denomina-se **molécula polar**. Dessa forma, não apenas descrevemos ligações polares e apolares, mas descrevemos também moléculas inteiras.

Podemos indicar a polaridade da molécula de HF de duas maneiras:

$$\overset{\delta+}{\mathrm{H}}\text{—}\overset{\delta-}{\mathrm{F}} \quad \text{ou} \quad \overrightarrow{\mathrm{H}\text{—}\mathrm{F}}$$

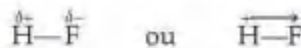
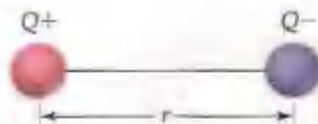
---

1 O cálculo para o LiF é para uma "molécula" isolada de LiF. Embora a ligação nesse sistema seja muito polar, ela não é 100% iônica, como é na ligação Li–F no fluoreto de lítio sólido. O estado sólido promove deslocamento de densidade do Li para o F mais completo porque cada íon está rodeado por todos os lados de íons de cargas opostas.

Figura 8.8 Quando cargas de igual magnitude e sinais opostos, Q^+ e Q^-, são separadas por uma distância r, um dipolo é produzido. O tamanho do dipolo é dado pelo momento de dipolo, μ, que é o produto da carga separada e a distância de separação entre os centros de carga: $\mu = Qr$.

Lembre-se da seção anterior de que 'δ+' e 'δ−' indicam as cargas parciais positiva e negativa nos átomos de H e F. Na notação da direita, a seta indica o deslocamento da densidade eletrônica para o átomo de flúor. A cruz no final da seta pode ser imaginada como sendo um sinal de mais indicando o lado positivo da molécula.

A polaridade ajuda a determinar muitas das propriedades das substâncias que observamos no nível macroscópico, em laboratório e em nosso dia-a-dia. Moléculas polares alinham-se em relação a elas mesmas e em relação aos íons. O lado negativo de uma molécula e o lado positivo de outra se atraem. Moléculas polares são similarmente atraídas por íons. O lado negativo de uma molécula polar é atraído por um íon positivo e o lado positivo é atraído por um íon negativo. Essas interações explicam várias propriedades de líquidos, sólidos e soluções, como veremos nos capítulos 11, 12 e 13.

Como você pode quantificar a polaridade de uma molécula como HF? Sempre que duas cargas elétricas de mesma magnitude mas de sinais contrários são separadas por uma distância, estabelece-se um **dipolo**. A medida quantitativa da magnitude de um dipolo é chamada **momento de dipolo**, denominado μ. Se duas cargas iguais e contrárias, $Q+$ e $Q-$, são separadas por uma distância r, a magnitude do momento de dipolo é o produto de Q e r (Figura 8.8).

$$\mu = Qr \qquad [8.11]$$

O momento de dipolo aumentará de tamanho à medida que a magnitude da carga separada aumentar e a distância entre as cargas diminuir.

Os momentos de dipolo de moléculas geralmente são relatados em *debye* (D), uma unidade que é igual a $3{,}34 \times 10^{-30}$ coloumb metros (C m). Para moléculas, é normal medirmos a carga em unidades de carga eletrônica e, $1{,}60 \times 10^{-19}$ C, e distância em unidades de angströms, Å. Suponha que duas cargas, 1+ e 1− (em unidades de e), estejam separadas por uma distância de 1,00 Å. O momento de dipolo produzido é:

$$\mu = Qr = (1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C})(1{,}00\ \text{Å})\left(\frac{10^{-10}\ \text{m}}{1{,}00\ \text{Å}}\right)\left(\frac{1\ \text{D}}{3{,}34 \times 10^{-30}\ \text{C m}}\right) = 4{,}79\ \text{D}$$

Medidas de momentos de dipolo podem nos dar informações valiosas a respeito das distribuições de cargas nas moléculas, como ilustrado em "Como fazer 8.5".

COMO FAZER 8.5

A distância entre os centros dos átomos de H e Cl na molécula de HCl (chamada *comprimento de ligação*) é 1,27 Å. **(a)** Calcule o momento de dipolo, em D, que resultaria se as cargas nos átomos de H e Cl fossem 1+ e 1−, respectivamente. **(b)** O valor do momento de dipolo do HCl(g) obtido experimentalmente é 1,08 D. Qual é o módulo da carga necessária, em unidades de e, nos átomos de H e Cl, para produzir esse momento?

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular o momento de dipolo do HCl que resultaria de cargas completas em cada átomo e para usar esse valor para calcular as cargas parciais em H e em Cl que originaria o momento de dipolo observado.

Resolução: **(a)** A carga em cada átomo é a carga eletrônica, e: $1{,}60 \times 10^{-19}$ C. A separação é 1,27 Å. O momento de dipolo é:

$$\mu = Qr = (1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C})(1{,}27\ \text{Å})\left(\frac{10^{-10}\ \text{m}}{1\ \text{Å}}\right)\left(\frac{1\ \text{D}}{3{,}34 \times 10^{-30}\ \text{C m}}\right) = 6{,}08\ \text{D}$$

O momento de dipolo calculado é maior que no exemplo anterior porque a distância entre as cargas aumentou de 1,00 Å para 1,27 Å.

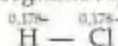
(b) Nesse caso conhecemos o valor de μ, 1,08 D, e o valor de r, 1,27 Å, e queremos calcular o valor de Q.

$$Q = \frac{\mu}{r} = \frac{(1{,}08\ \text{D})\left(\dfrac{3{,}34 \times 10^{-30}\ \text{C m}}{1\ \text{D}}\right)}{(1{,}27\ \text{Å})\left(\dfrac{10^{-10}\ \text{m}}{1\ \text{Å}}\right)} = 2{,}84 \times 10^{-20}\ \text{C}$$

Podemos converter rapidamente essa carga para unidades de e.

$$\text{Carga em } e = (2{,}84 \times 10^{-20}\ \text{C})\left(\frac{1\ e}{1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C}}\right) = 0{,}178\ e$$

Assim, o momento de dipolo experimental indica a seguinte separação de cargas na molécula de HCl:

$$\overset{0,178+}{\text{H}} - \overset{0,178-}{\text{Cl}}$$

Como o momento de dipolo experimental é menor do que o calculado na parte (a), as cargas nos átomos são menores do que a carga eletrônica completa. Poderíamos ter antecipado isso uma vez que a ligação H — Cl é covalente polar em vez de iônica.

PRATIQUE

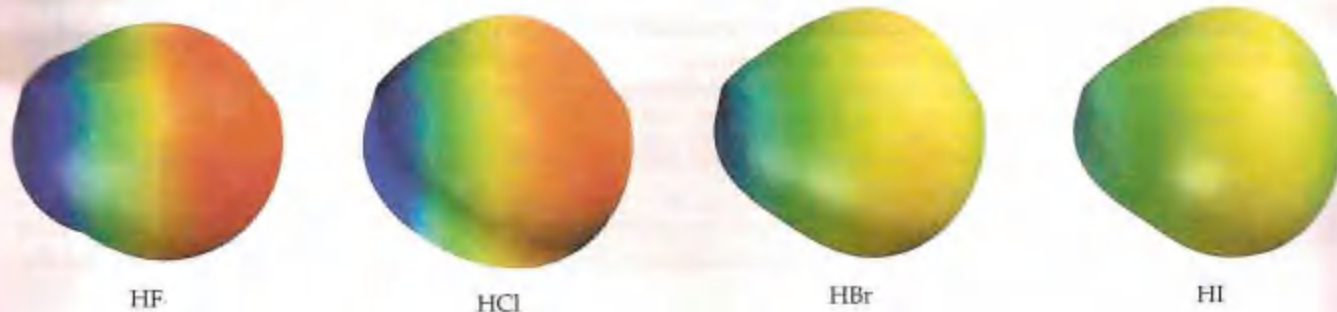
O momento de dipolo do monofluoreto de cloro ClF(g) é 0,88 D. O comprimento de ligação na molécula é 1,63 Å. **(a)** Qual desses átomos você espera possuir uma carga negativa? **(b)** Qual é a carga nesse átomo, em unidades de e?

Respostas: **(a)** F; **(b)** 0,11–

A Tabela 8.3 apresenta os comprimentos de ligação e os momentos de dipolo dos haletos de hidrogênio. Observe que, conforme passamos do HF para o HI, a diferença de eletronegatividade diminui e o comprimento de ligação aumenta. O primeiro efeito diminui a quantidade de cargas separadas e faz com que o momento de dipolo diminua do HF para o HI, mesmo que o comprimento de ligação aumente. Podemos 'observar' a variação no grau de deslocamento da carga eletrônica nessas substâncias pelos cálculos das distribuições eletrônicas, como mostrado a seguir. Para essas moléculas, a variação na diferença de eletronegatividade afeta mais o momento de dipolo que o comprimento de ligação.

TABELA 8.3 Comprimentos de ligação, diferenças de eletronegatividades e momentos de dipolo de haletos de hidrogênio

Composto	Comprimento de ligação (Å)	Diferença de eletronegatividade	Momento de dipolo (D)
HF	0,92	1,9	1,82
HCl	1,27	0,9	1,08
HBr	1,41	0,7	0,82
HI	1,61	0,4	0,44

HF HCl HBr HI

Tipos de ligação e nomenclatura

Esse é um momento oportuno para um breve intervalo para falar de nomenclatura. Vimos na Seção 2.8 que existem duas abordagens gerais para dar nome a compostos binários (constituídos de dois elementos): um usado

para compostos iônicos e outro para compostos moleculares. Em ambas as abordagens, dá-se primeiro o nome ao elemento mais eletronegativo trocando a terminação para *-eto**. O nome do elemento menos eletronegativo segue precedido pela palavra 'de'. Compostos iônicos recebem os nomes baseados em seus íons componentes, incluindo a carga do cátion caso ela seja variável. Àqueles que são moleculares dá-se o nome usando os prefixos relacionados na Tabela 2.6 para indicar o número de átomos de cada tipo na substância:

Iônico		*Molecular*	
MgH_2	hidreto de magnésio	H_2S	sulfeto de diidrogênio
FeF_2	fluoreto de ferro(II)	OF_2	difluoreto de oxigênio
Mn_2O_3	óxido de manganês(III)	Cl_2O_3	trióxido de dicloreto

Entretanto, a linha divisória entre as duas abordagens não é muito clara, sendo estas aplicadas às mesmas substâncias. TiO_2, por exemplo, um pigmento de tintas comercialmente importante, é algumas vezes chamado óxido de titânio(IV), mas é comumente conhecido como dióxido de titânio. O algarismo romano no primeiro nome é o número de oxidação do titânio. (Seção 4.4)

Uma razão para a superposição das duas abordagens de nomenclatura é que os compostos de metais com números de oxidação altos normalmente se comportam como se fossem moleculares em vez de iônicos. Por exemplo, $SnCl_4$ (tetracloreto de estanho ou cloreto de estanho(IV)) é um líquido incolor que se congela a –33 °C e entra em ebulição a 114 °C; o Mn_2O_7 (heptóxido de dimanganês ou óxido de manganês(VII)) é um líquido verde que se congela a 5,9 °C. Compostos iônicos, por outro lado, são sólidos à temperatura ambiente. Quando vemos a fórmula de um composto contendo um metal com um número de oxidação alto (acima de +3), não devemos nos surpreender se ele não exibir as propriedades gerais de compostos iônicos.

8.5 Desenhando estruturas de Lewis

As estruturas de Lewis podem nos ajudar a entender as ligações em muitos compostos e são bastante usadas quando discutimos as propriedades das moléculas. Desenhar estruturas de Lewis é uma importante habilidade que você deve praticar. Para desenhá-las, você deve seguir um procedimento normal. Primeiro resumiremos os procedimentos e, em seguida, iremos para os exemplos.

1. *Some os elétrons de valência de todos os átomos.* (Use a tabela periódica quando necessário para ajudá-lo a determinar o número de elétrons de valência em cada átomo.) Para um ânion, adicione um elétron para cada carga negativa. Para um cátion, subtraia um elétron para cada carga positiva. Não se preocupe em lembrar-se de quais elétrons vieram de quais átomos. Apenas o número total de elétrons é importante.
2. *Escreva os símbolos para os átomos a fim de mostrar quais átomos estão ligados entre si e una-os com uma ligação simples* (um traço, representando dois elétrons). As fórmulas químicas são geralmente escritas na ordem nas quais os átomos estão ligados na molécula ou íon, como no HCN. Quando um átomo central tem um grupo de outros átomos ligados a ele, o átomo central normalmente é escrito primeiro, como em CO_3^{2-} e SF_4. Ajuda também lembrar que o átomo central é, em geral, menos eletronegativo que os átomos ao seu redor. Em outros casos, você pode precisar de mais informações antes de desenhar a estrutura de Lewis.
3. *Complete os octetos dos átomos ligados ao átomo central.* (Entretanto, lembre-se de que o hidrogênio pode ter apenas dois elétrons.)
4. *Coloque qualquer sobra de elétrons no átomo central*, mesmo que ao fazer isso você provoque mais de um octeto.
5. *Se não existem elétrons suficientes para dar ao átomo central um octeto, tente ligações múltiplas.* Use um ou mais dos pares de elétrons não compartilhados dos átomos ligados ao átomo central para formar ligações duplas ou triplas.

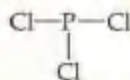
* Lembre-se de que em português os monoânions de oxigênio e os ânions poliatômicos OH^- e O_2^{2-} não seguem essa regra. Utiliza-se o termo óxido para O^{2-}, hidróxido para OH^- e peróxido para O_2^{2-} (N. do T.).

COMO FAZER 8.6

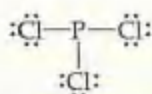
Desenhe a estrutura de Lewis para o tricloreto de fósforo, PCl_3.

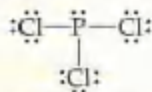
Solução *Em primeiro lugar*, somamos os elétrons de valência. O fósforo (grupo 5A) tem cinco elétrons de valência e cada cloro (grupo 7A) tem sete. O número total de elétrons é, portanto, $5 + (3 \times 7) = 26$.

Em segundo lugar, organizamos os átomos para mostrar quais estão ligados a quais e desenhamos uma ligação simples entre eles. Existem várias maneiras nas quais os átomos podem estar arranjados. Em compostos binários (de dois elementos), por outro lado, o primeiro elemento listado na fórmula química é geralmente rodeado pelos átomos restantes. Assim, começamos com uma estrutura de esqueleto que mostra ligações simples entre o fósforo e cada cloro:

```
Cl—P—Cl
   |
   Cl
```

(Não é obrigatório colocar os átomos exatamente nesse arranjo.)

Em terceiro lugar, complete os octetos nos átomos ligados ao átomo central. Colocando os octetos ao redor de cada átomo de Cl, somamos 24 elétrons.

```
 ..     ..
:Cl—P—Cl:
 ''  |  ''
    :Cl:
     ''
```

Em quarto lugar, coloque os dois elétrons restantes no átomo central, completando também o octeto ao redor desse átomo.

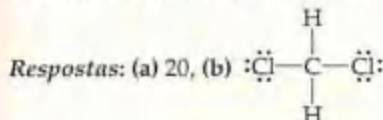
```
 ..  ..  ..
:Cl—P—Cl:
 ''  |  ''
    :Cl:
     ''
```

Essa estrutura dá a cada átomo um octeto, de forma que paramos nesse ponto. (Lembre-se de que ao atingir o octeto, os elétrons ligantes são contados para ambos os átomos.)

PRATIQUE

(a) Quantos elétrons de valência apareceriam na estrutura de Lewis para CH_2Cl_2?

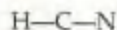
(b) Desenhe a estrutura de Lewis.

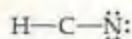
Respostas: **(a)** 20, **(b)**

```
         H
         |
 ..      |     ..
:Cl—C—Cl:
 ''      |     ''
         H
```

COMO FAZER 8.7

Desenhe a estrutura de Lewis para HCN.

Solução O hidrogênio tem um elétron no nível de valência, o carbono (grupo 4A) tem quatro e o nitrogênio (grupo 5A) tem cinco. O número total de elétrons no nível de valência é, portanto, $1 + 4 + 5 = 10$. De novo, existem várias maneiras que podemos escolher para arranjar os átomos. Como o hidrogênio pode acomodar apenas um par de elétrons, ele sempre tem apenas uma ligação simples associada a ele em qualquer composto. C—H—N, logo é um arranjo impossível. As duas possibilidades restantes são H—C—N e H—N—C. A primeira é o arranjo encontrado experimentalmente. Você poderia ter suposto que esse seria o arranjo atômico porque a fórmula está escrita com os átomos nessa ordem. Assim, começamos com uma estrutura de esqueleto que mostra ligações químicas entre hidrogênio, carbono e nitrogênio:

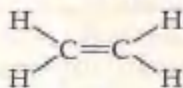
```
H—C—N
```

Essa duas ligações respondem por quatro elétrons. Se, então, colocamos os seis elétrons restantes ao redor do nitrogênio para dar-lhe o octeto, não completamos o octeto no C:

```
       ..
H—C—N:
       ''
```

Desse modo, tentamos uma ligação dupla entre C e N, usando os pares de elétrons não compartilhados que tínhamos colocado no N. De novo, existem menos oito elétrons no C, de forma que tentamos uma ligação tripla. Essa estrutura fornece um octeto ao redor tanto de C quanto de N:

$$H—C \equiv N: \quad \longrightarrow \quad H—C{\equiv}N:$$

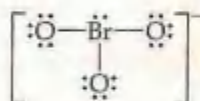
PRATIQUE

Desenhe a estrutura de Lewis para **(a)** o íon NO^+; **(b)** o C_2H_4.

Respostas: **(a)** $[:N \equiv O:]^+$ **(b)** $H_2C{=}CH_2$ (H, H ligados a cada C)

COMO FAZER 8.8

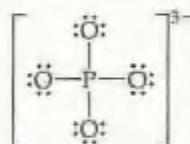
Desenhe a estrutura de Lewis para o íon BrO_3^-.

Solução O bromo (grupo 7A) tem sete elétrons de valência, e o oxigênio (grupo 6A), seis. Um elétron extra é adicionado para resultar na carga 1– do íon. O número total de elétrons no nível de valência é, dessa forma, $7 + (3 \times 6) + 1 = 26$. Após colocar as ligações simples e distribuir os pares de elétrons não compartilhados, temos:

$$\left[:\ddot{O}—\ddot{Br}—\ddot{O}: \atop \quad | \; :\ddot{O}: \right]^-$$

Para os oxiânions — BrO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-} — os átomos de oxigênio rodeiam os átomos centrais não-metálicos. Observe aqui e em outras partes que as estruturas de Lewis de íons são escritas entre colchetes com a carga fora dos colchetes, no lado direito superior.

PRATIQUE

Desenhe a estrutura de Lewis para **(a)** o íon ClO_2^-; **(b)** o íon PO_4^{3-}.

Respostas: **(a)** $[:\ddot{O}—\ddot{Cl}—\ddot{O}:]^-$ **(b)** $\left[:\ddot{O}—P(:\ddot{O}:)(:\ddot{O}:)—\ddot{O}: \right]^{3-}$

Carga formal

Quando desenhamos a estrutura de Lewis, estamos descrevendo como os elétrons estão distribuídos em uma molécula (ou íon). Em alguns casos podemos desenhar várias estruturas de Lewis diferentes que obedecem à regra do octeto. Como decidir qual é a mais razoável? Uma das formas é fazer um tipo de 'contabilidade' dos elétrons de valência para determinar a **carga formal** de cada átomo em cada estrutura. A carga formal de um átomo é a carga que um átomo teria em uma molécula se todos os outros átomos tivessem a mesma eletronegatividade (isto é, se todos os pares de elétrons ligantes estivessem igualmente compartilhados entre os átomos).

Para calcular a carga formal em qualquer átomo em uma estrutura de Lewis, atribuímos os elétrons aos átomos como a seguir:

1. *Todos* os elétrons não compartilhados (não-ligantes) são atribuídos ao átomo no qual estão localizados.
2. *Metade* dos elétrons ligantes é atribuída a cada átomo na ligação.

A carga formal de um átomo é igual ao número de elétrons de valência no átomo isolado menos o número de elétrons atribuídos ao átomo na estrutura de Lewis.

Vamos ilustrar essas regras calculando as cargas formais nos átomos de C e de N no íon cianeto, CN^-, que tem a seguinte estrutura de Lewis:

$$[:C \equiv N:]^-$$

ANIMAÇÃO
Cargas formais

ATIVIDADE
Cargas formais

Para o átomo de C, existem dois elétrons não-ligantes e três elétrons dos seis na ligação tripla, dando um total de 5. O número de elétrons de valência em um átomo neutro de C é 4. Portanto, a carga formal no carbono é $4 - 5 = -1$. Para N, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 elétrons da ligação tripla. Como o

Um olhar mais de perto Números de oxidação, cargas formais e cargas parciais reais

No Capítulo 4 apresentamos as regras para determinar os números de oxidação dos átomos. O conceito de eletronegatividade é a base desses números. O número de oxidação de um átomo é a carga que ele teria se suas ligações fossem completamente iônicas. Isto é, ao determinar o número de oxidação, todos os elétrons compartilhados são contados com o átomo mais eletronegativo. Por exemplo, considere a estrutura de Lewis de HCl mostrada na Figura 8.9 (a). Para designar o número de oxidação, o par de elétrons na ligação covalente entre os átomos é assinalado para o átomo de Cl mais eletronegativo. Esse procedimento fornece a Cl oito elétrons no nível de valência, um a mais do que o átomo neutro. Assim é designado um número de oxidação de −1. O hidrogênio não tem elétrons de valência quando estes são contados dessa forma, dando-lhe um número de oxidação de +1.

Nesta seção acabamos de considerar uma outra forma de contar elétrons que dá origem às *cargas formais*. A carga formal é assinalada ignorando-se completamente a eletronegatividade e assinalando igualmente os elétrons nas ligações entre os átomos ligados. Considere mais uma vez a molécula de HCl, mas desta vez divida o par de elétrons da ligação proporcionalmente entre H e Cl como mostrado na Figura 8.9 (b). Neste caso, o Cl tem sete elétrons atribuídos, o mesmo que o átomo neutro de Cl. Assim, a carga formal do Cl nesse composto é 0. Da mesma forma, a carga formal de H é também 0.

Figura 8.9 (a) Os números de oxidação são obtidos pela contagem de todos os elétrons compartilhados com o átomo mais eletronegativo (neste caso, Cl). (b) As cargas formais são obtidas pela divisão de todos os elétrons compartilhados proporcionalmente entre os átomos ligados. (c) A distribuição da densidade eletrônica em uma molécula de HCl como calculado por um programa de computador. Regiões de carga negativa relativamente maior estão em vermelho; as de carga mais positiva são azuis. A carga negativa é facilmente localizada no cloro.

Nem o número de oxidação nem a carga formal fornecem uma descrição precisa das cargas reais nos átomos. Os números de oxidação superestimam o papel da eletronegatividade; as cargas formais a ignoram completamente. Parece razoável que os elétrons em ligações covalentes fossem divididos de acordo com as eletronegatividades relativas dos átomos ligados. Na Figura 8.6 vemos que Cl tem uma eletronegatividade de 3,0, enquanto a de H é 2,1. Espera-se que o átomo de Cl mais eletronegativo deva ter aproximadamente $3{,}0/(3{,}0 + 2{,}1) = 0{,}59$ da carga elétrica no par ligante, ao passo que o átomo de H tenha $2{,}1/(3{,}0 + 2{,}1) = 0{,}41$ da carga. Como a ligação consiste em dois elétrons, a parte de Cl é $0{,}59 \times 2e = 1{,}18e$, ou $0{,}18e$ mais que o átomo neutro de Cl. Isso dá origem a uma carga parcial de 0,18− no Cl e 0,18+ no H.

O momento de dipolo de HCl fornece uma medida experimental das cargas parciais em cada átomo. Em "Como fazer 8.6", vimos que o momento de dipolo do HCl indica uma separação de carga com uma carga parcial de 0,178+ em H e 0,178− em Cl, em surpreendente concordância com a simples aproximação baseada em eletronegatividades. Apesar de o tipo de cálculo fornecer números aproximados para a magnitude da carga nos átomos, a relação entre eletronegatividade e separação de carga é geralmente mais complicada. Como já vimos, programas de computador empregando princípios de mecânica quântica foram desenvolvidos para calcular as cargas parciais nos átomos e até em moléculas complexas. A Figura 8.9 (c) mostra uma representação gráfica da distribuição de carga em HCl.

número de elétrons de valência em um átomo neutro de N é 5, sua carga formal é $5 - 5 = 0$. Assim, as cargas formais nos átomos, na estrutura de Lewis, do CN^- são:

$$[:\overset{-1}{C} \equiv \overset{0}{N}:]^-$$

Observe que a soma das cargas formais é igual à carga total no íon, 1−. As cargas formais em uma molécula somam zero, enquanto a soma delas em um íon será igual à carga total no íon.

Para ver como a carga formal pode ajudar a distinguir entre as estruturas de Lewis alternativas, vamos considerar a molécula de CO_2. Como mostrado na Seção 8.3, CO_2 é representado como tendo duas ligações duplas. Entretanto, a regra do octeto é também obedecida em uma estrutura de Lewis contendo uma ligação simples e uma tripla. Calculando a carga formal para cada átomo nessas estruturas, temos:

	$\ddot{O}=C=\ddot{O}$			$:\ddot{O}-C\equiv O:$		
e^- de valência:	6	4	6	6	4	6
$-$ (e^- atribuídos ao átomo):	6	4	6	7	4	5
carga formal:	0	0	0	-1	0	$+1$

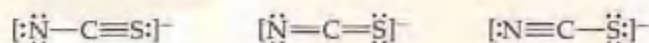
Em virtude de CO_2 ser uma molécula neutra, as cargas formais em ambas as estruturas somam zero.

Como regra geral, quando várias estruturas são possíveis, a mais estável será aquela na qual (1) os átomos ostentem cargas formais muito próximas de zero e (2) qualquer carga negativa esteja localizada nos átomos mais eletronegativos. Dessa forma, a primeira estrutura de Lewis de CO_2 é a preferida porque os átomos não carregam cargas formais.

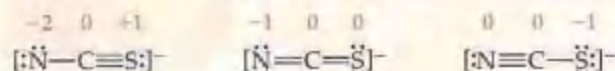
Apesar de o conceito de carga formal ajudar-nos a escolher entre estruturas de Lewis alternativas, *cargas formais não representam cargas reais nos átomos*. As diferenças de eletronegatividade entre os átomos são importantes na determinação das distribuições reais de cargas em moléculas e íons.

COMO FAZER 8.9

Três estruturas possíveis do íon tiocianato, NCS^-, são:

$$[:\ddot{N}-C\equiv S:]^- \qquad [\ddot{N}=C=\ddot{S}]^- \qquad [:N\equiv C-\ddot{S}:]^-$$

(a) Determine as cargas formais dos átomos em cada uma das estruturas. **(b)** Qual estrutura de Lewis deve ser a preferencial?

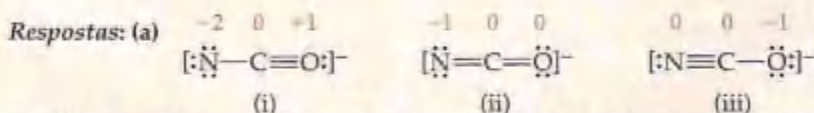
Solução **(a)** Os átomos neutros N, C e S têm 5, 4 e 6 elétrons de valência, respectivamente. Usando as regras que acabamos de abordar, podemos determinar as seguintes cargas formais nas estruturas:

$$\overset{-2}{[:\ddot{N}}-\overset{0}{C}\equiv \overset{+1}{S}:]^- \qquad \overset{-1}{[\ddot{N}}=\overset{0}{C}=\overset{0}{\ddot{S}}]^- \qquad \overset{0}{[:N}\equiv \overset{0}{C}-\overset{-1}{\ddot{S}}:]^-$$

Como deve ser, as cargas formais em todas as três estruturas somam 1–, a carga total do íon. **(b)** Como discutido na Seção 8.4, N é mais eletronegativo que C ou S. Conseqüentemente, esperamos que qualquer carga formal negativa esteja localizada no átomo de N. Além disso, geralmente escolhemos a estrutura de Lewis que produza as cargas formais de menores magnitudes. Por essas razões, a estrutura do meio é a estrutura de Lewis preferida do íon NCS^-.

PRATIQUE

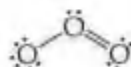
O íon cianato (NCO^-), como o íon tiocianato, tem três estruturas de Lewis possíveis. **(a)** Desenhe três estruturas de Lewis e atribua cargas formais aos átomos em cada estrutura. **(b)** Qual estrutura de Lewis seria a preferida?

Respostas: **(a)**

$$\underset{\text{(i)}}{\overset{-2}{[:\ddot{N}}-\overset{0}{C}\equiv \overset{+1}{O}:]^-} \qquad \underset{\text{(ii)}}{\overset{-1}{[\ddot{N}}=\overset{0}{C}=\overset{0}{\ddot{O}}]^-} \qquad \underset{\text{(iii)}}{\overset{0}{[:N}\equiv \overset{0}{C}-\overset{-1}{\ddot{O}}:]^-}$$

(b) A estrutura (iii), que coloca uma carga negativa no oxigênio, o mais eletronegativo dos três elementos, deve ser a mais importante estrutura de Lewis.

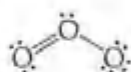
8.6 Estruturas de ressonância

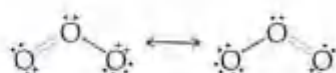
Algumas vezes encontramos moléculas e íons nos quais o arranjo conhecido dos átomos não é descrito adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Considere o ozônio, O_3, que consiste em moléculas angulares com as duas distâncias O—O iguais (Figura 8.10). Uma vez que cada átomo contribui com seis elétrons no nível de valência, a molécula de ozônio tem 18 elétrons no nível de valência. Ao escrever a estrutura de Lewis, descobrimos que devemos ter uma ligação dupla para atingir o octeto de elétrons em cada átomo:

$$:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}$$

Mas essa estrutura não pode por si só estar correta porque requer que uma ligação O—O seja diferente da outra, contrariamente à estrutura observada; podemos esperar que a ligação dupla O═O seja mais curta que a ligação simples O—O. Ao desenhar a estrutura de Lewis, entretanto, poderíamos ter colocado a ligação dupla O═O à esquerda:

$$\ddot{O}{=}\ddot{O}{-}\ddot{O}$$

Figura 8.10 Estrutura molecular (acima) e diagrama de distribuição eletrônica (abaixo) para o ozônio.

ATIVIDADE
Estruturas de ressonância

A colocação dos átomos nas duas estruturas de Lewis alternativas para o ozônio é a mesma, mas a colocação dos elétrons é diferente. As estruturas de Lewis desse tipo são chamadas **estruturas de ressonância**. Para descrever adequadamente a estrutura do ozônio, escrevemos as duas estruturas de Lewis e indicamos que a molécula real é descrita pela média das duas estruturas de ressonância:

$$\ddot{O}{=}\ddot{O}{-}\ddot{O} \longleftrightarrow \ddot{O}{-}\ddot{O}{=}\ddot{O}$$

A seta de duas cabeças indica que as estruturas mostradas são estruturas de ressonância.

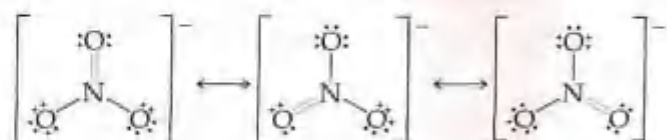
Para entender por que determinadas moléculas necessitam de mais de uma estrutura de ressonância, podemos fazer uma analogia à mistura de tintas (Figura 8.11). O azul e o amarelo são cores primárias de pigmentos de tinta. Não podemos descrever a tinta verde em termos de uma única cor primária, já que ela tem sua própria identidade. A tinta verde não oscila entre suas duas cores primárias. Não é azul durante parte do tempo e amarela no resto do tempo. Similarmente, moléculas como o ozônio não podem ser descritas por uma única estrutura de Lewis na qual os elétrons estão 'trancados' em um arranjo determinado. Em vez disso, o arranjo verdadeiro dos elétrons deve ser considerado como uma mistura de duas (ou mais) estruturas de Lewis. Por analogia à tinta verde, a molécula tem sua própria identidade separada das estruturas de ressonância individuais; ela não oscila rapidamente entre suas diferentes estruturas de ressonância. Por exemplo, a molécula de ozônio tem duas ligações O—O equivalentes cujos comprimentos são intermediários entre os comprimentos das ligações simples e dupla. Outra maneira de olhá-la é dizer que as regras para desenhar estruturas de Lewis não nos permitem ter uma estrutura única que represente adequadamente a molécula de ozônio. Por exemplo, não existem regras para desenhar meias ligações. Mas podemos desenhar duas estruturas de Lewis equivalentes que, ao ser calculada a média, correspondem a algo muito semelhante ao observado.

(a)

(b)

Figura 8.11 Descrever uma molécula como uma mistura de diferentes estruturas de ressonância é o mesmo que descrever uma cor de tinta como uma mistura de cores primárias. (a) A tinta verde é uma mistura de azul e amarelo. Não podemos descrever o verde como apenas uma cor primária. (b) A molécula de ozônio é uma mistura de duas estruturas de ressonância. Não podemos descrever a molécula de ozônio como apenas uma estrutura de Lewis.

Como um exemplo adicional de estruturas de ressonância, considere o íon nitrato, NO_3^-, para o qual podemos desenhar três estruturas de Lewis equivalentes:

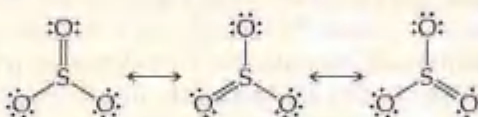
$$\left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ & \| & \\ :\ddot{O}{-} & N & {-}\ddot{O}: \end{matrix}\right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ & | & \\ \ddot{O}{=} & N & {-}\ddot{O}: \end{matrix}\right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{matrix} & :\ddot{O}: & \\ & | & \\ :\ddot{O}{-} & N & {=}\ddot{O} \end{matrix}\right]^-$$

Observe que o arranjo dos átomos é o mesmo em cada estrutura; apenas a colocação dos elétrons é diferente. Ao escrever as estruturas de ressonância, os mesmos átomos devem estar ligados a outros em todas as estruturas, de modo que as únicas diferenças estejam no arranjo dos elétrons. Todas as três estruturas de Lewis tomadas em conjunto descrevem de forma adequada o íon nitrato, que tem três ligações N—O com distâncias iguais. Em alguns casos

as estruturas de Lewis podem não ser equivalentes; uma ou mais estruturas podem representar um arranjo mais estável do que as outras possibilidades. Encontraremos exemplos desse tipo à medida que prosseguirmos.

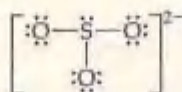
COMO FAZER 8.10

Qual é previsto ter as menores ligações enxofre—oxigênio, SO_3 ou SO_3^{2-}?

Solução O átomo de enxofre tem seis elétrons no nível de valência, como o oxigênio. Dessa forma, SO_3 contém 24 elétrons no nível de valência. Ao escrever a estrutura de Lewis, vemos que existem três estruturas de ressonância equivalentes que podem ser desenhadas.

$$\ddot{O}{=}S(\text{—}\ddot{O})_2 \longleftrightarrow \ddot{O}{=}S(\text{—}\ddot{O})_2 \longleftrightarrow \ddot{O}{=}S(\text{—}\ddot{O})_2$$

Como no exemplo anterior com o NO_3^-, a estrutura real do SO_3 é uma mistura igual dessas estruturas. Assim, cada distância de ligação S—O estará aproximadamente a um terço do caminho entre uma ligação simples e uma dupla. Isto é, elas deverão ser mais curtas que as ligações simples, mas não tão curtas como as ligações duplas.

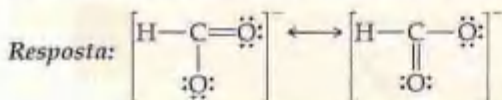
O íon SO_3^{2-} tem 26 elétrons, levando à seguinte estrutura de Lewis:

$$\left[:\ddot{O}{-}\ddot{S}{-}\ddot{O}: \;\; (\text{S}{-}\ddot{O}:)\right]^{2-}$$

Nesse caso, as ligações S—O são todas ligações simples.

As análises de cada caso sugerem que SO_3 deve ter as ligações S—O mais curtas e SO_3^{2-}, mais longas. Isso está de acordo com o experimento; o comprimento da ligação S—O no SO_3 é 1,42 Å enquanto no SO_3^{2-} é 1,51 Å.

PRATIQUE

Desenhe duas estruturas de ressonância equivalentes para o íon formato, HCO_2^-.

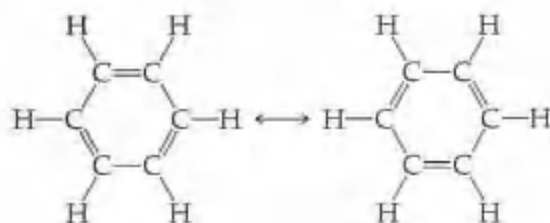
Resposta: $\left[H{-}C{=}\ddot{O}: \;(C{-}\ddot{O}:)\right]^- \longleftrightarrow \left[H{-}C{-}\ddot{O}: \;(C{=}O:)\right]^-$

Ressonância no benzeno

A ressonância é um conceito extremamente importante ao descrever as ligações em moléculas orgânicas, particularmente naquelas chamadas moléculas *aromáticas*. Moléculas orgânicas aromáticas incluem o hidrocarboneto chamado *benzeno*, que tem a fórmula molecular C_6H_6. Os seis átomos de carbono estão ligados em um anel hexagonal, e um átomo de H está ligado a cada átomo de C (Figura 8.12).

(a)

(b)

Figura 8.12 (a) O benzeno é obtido pela destilação de combustíveis fósseis. Mais de 16 bilhões de libras de benzeno são produzidos anualmente nos Estados Unidos. O benzeno é um carcinogênico, sendo seu uso controlado. (b) A molécula de benzeno é um hexágono regular de átomos de carbono com um átomo de hidrogênio ligado a cada um deles.

Podemos escrever duas estruturas de Lewis equivalentes para o benzeno, cada uma das quais satisfaz à regra do octeto. Estas duas estruturas estão em ressonância:

Cada uma dessas estruturas de ressonância mostra três ligações simples C—C e três ligações duplas C═C, mas as ligações duplas estão em locais diferentes na estrutura. A estrutura experimental do benzeno mostra que as seis ligações C—C têm comprimentos iguais, 1,40 Å, intermediário entre os valores para uma ligação simples C—C (1,54 Å) e uma ligação dupla C═C (1,34 Å).

O benzeno pode ser representado omitindo-se os átomos de hidrogênio ligados ao carbono e deixando aparente apenas o esqueleto de carbono–carbono com os vértices sem os símbolos. Nessa convenção a ressonância no benzeno é representada como:

ou

Para enfatizar a ressonância entre as estruturas de Lewis, o benzeno é geralmente representado como um hexágono com um círculo dentro dele. Isso enfatiza que as ligações duplas C═C não podem ser atribuídas aos lados específicos do hexágono. Os químicos usam as duas representações do benzeno de maneira intercambiável.

O arranjo de ligações no benzeno lhe confere estabilidade especial. Como conseqüência, literalmente milhões de compostos orgânicos contêm o anel de seis membros característico do benzeno. Muitos desses compostos são importantes na bioquímica, em medicamentos e na produção de materiais modernos. Falaremos mais sobre as ligações no benzeno no Capítulo 9 e sobre sua estabilidade no Capítulo 25.

8.7 Exceções à regra do octeto

A regra do octeto é tão simples e útil em introduzir os conceitos básicos de ligação que poderíamos afirmar que ela é sempre obedecida. Na Seção 8.2, entretanto, observamos suas limitações em lidar com compostos iônicos de metais de transição. A regra do octeto também falha em muitas situações envolvendo ligações covalentes. Essas exceções à regra do octeto são de três tipos principais:

1. moléculas com número ímpar de elétrons;
2. moléculas nas quais um átomo tem menos de um octeto, ou seja, moléculas deficientes em elétrons;
3. moléculas nas quais um átomo tem mais de um octeto, ou seja, moléculas com expansão do octeto.

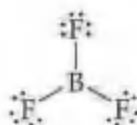
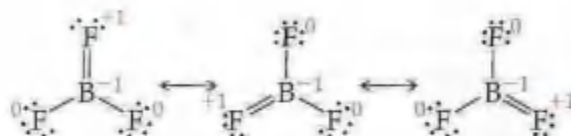
Número ímpar de elétrons

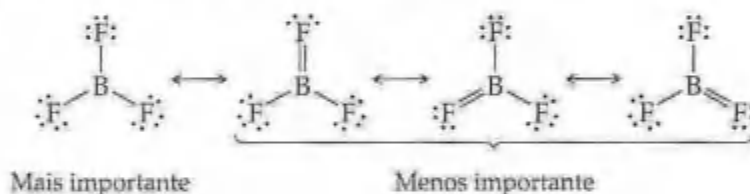
Na grande maioria das moléculas, o número de elétrons é par e ocorre um completo emparelhamento dos elétrons. Em alguns poucos casos, como ClO_2, NO e NO_2, o número de elétrons é ímpar. O completo emparelhamento desses elétrons é impossível; um octeto ao redor de cada átomo não pode ser atingido. Por exemplo, NO contém 5 + 6 = 11 elétrons de valência. As duas estruturas de Lewis mais importantes para essa molécula são mostradas à direita.

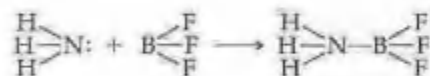
N═O

N═O

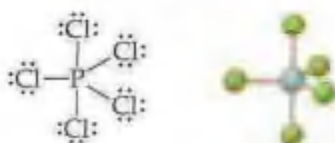
Deficiência em elétrons

Um segundo tipo de exceção ocorre quando existe deficiência de elétrons em um átomo de certa molécula ou íon poliatômico. Isso também é uma situação relativamente rara e é mais comumente encontrada em compostos de boro e berílio. Por exemplo, vamos considerar o trifluoreto de boro, BF_3. Se seguirmos os primeiros quatro passos do procedimento do começo da Seção 8.5 para desenhar estruturas de Lewis, obteremos a seguinte estrutura:

Existem apenas seis elétrons ao redor do átomo de boro. Nessa estrutura de Lewis as cargas formais tanto no átomo de B quanto no átomo de F são zero. Poderíamos completar o octeto ao redor do boro formando uma ligação dupla (passo 5). Ao fazer isso, vemos que existem três estruturas de ressonância equivalentes (as cargas formais em cada átomo estão mostradas em vermelho).

Essas estruturas de Lewis forçam um átomo de flúor a compartilhar elétrons adicionais com o átomo de boro, o que é inconsistente com a alta eletronegatividade do flúor. Na realidade, as cargas formais expressam que é uma situação desfavorável: o átomo de F que está envolvido na ligação dupla B═F tem carga formal +1 enquanto o átomo de B, que é menos eletronegativo, tem carga formal –1. Assim, as estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla B—F são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de elétrons ao redor do boro.

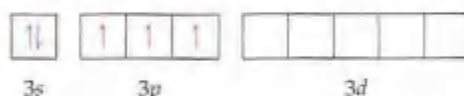
Mais importante   Menos importante

Em geral, representamos BF_3 unicamente pela estrutura de ressonância mais à esquerda na qual existem apenas seis elétrons no nível de valência ao redor do boro. O comportamento químico de BF_3 é consistente com essa representação. Dessa forma, BF_3 reage muito energeticamente com moléculas contendo um par de elétrons não compartilhado que pode ser usado para formar uma ligação com o boro. Por exemplo, ele reage com amônia, NH_3, para formar o composto NH_3BF_3.

$$H_3N\colon + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$$

Nesse composto estável o boro tem um octeto de elétrons.

Expansão do octeto

A terceira e maior classe de exceções consiste em moléculas ou íons nos quais existem mais de oito elétrons no nível de valência de um átomo. Quando desenhamos a estrutura de Lewis para o PCl_5, por exemplo, somos forçados a 'expandir' o nível de valência e colocar dez elétrons ao redor do átomo de fósforo central.

Outros exemplos de moléculas com níveis de valência 'expandido' são SF_4, AsF_6^- e ICl_4^-. As moléculas correspondentes com um átomo do segundo período, como NCl_5 e OF_4, *não* existem. Vamos dar uma olhada no motivo

por que a expansão dos níveis de valência é observada apenas para os elementos do terceiro período da tabela periódica em diante.

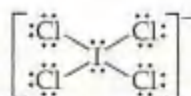
Os elementos do segundo período têm apenas os orbitais 2*s* e 2*p* disponíveis para ligação. Como eles podem acomodar um máximo de oito elétrons, nunca encontraremos mais de um octeto de elétrons ao redor de elementos do segundo período. Os elementos do terceiro período para frente, entretanto, têm orbitais *ns*, *np* e *nd* vazios que podem ser usados na ligação. Por exemplo, a configuração de quadrículas para o nível de valência de um átomo de fósforo é como a seguir:

Apesar de os elementos do terceiro período, como o fósforo, freqüentemente satisfazerem a regra do octeto, como no PCl_3, eles em geral excedem o octeto, dando a impressão de usar seus orbitais *d* vazios para acomodar os elétrons adicionais.[2]

O tamanho também tem importante papel para determinar se um átomo pode acomodar mais de oito elétrons. Quanto maior o átomo central, maior o número de átomos que podem rodeá-lo. A ocorrência de níveis de valência expandidos dessa forma aumenta com o aumento do tamanho do átomo central. O tamanho dos átomos circundantes também é importante. Níveis de valência expandidos ocorrem mais em geral quando o átomo central está ligado a átomos menores e mais eletronegativos, como F, Cl e O.

COMO FAZER 8.11

Desenhe a estrutura de Lewis para o ICl_4^-.

Solução O iodo (grupo 7A) tem 7 elétrons de valência; cada cloro (grupo 7A) também tem 7; um elétron extra é adicionado para responder pela carga 1– do íon. Dessa forma, o número total de elétrons de valência é $7 + 4(7) + 1 = 36$. O átomo de I é o átomo central no íon. Colocar 8 elétrons ao redor de cada átomo de Cl (incluindo um par de elétrons entre o I e cada Cl para representar as ligações simples entre esses átomos) requer $8 \times 4 = 32$ elétrons. Temos, então $36 - 32 = 4$ elétrons sobrando a serem colocados no iodo que é maior:

[:C̤̈l—Ï(:Cl)—C̤̈l:] (quatro Cl ligados ao I, com dois pares isolados no I)$^-$

O iodo tem 12 elétrons ao redor dele, excedendo o octeto de elétrons comum.

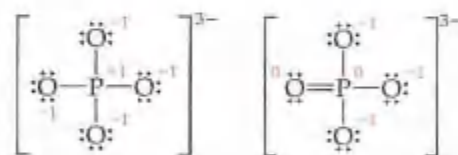
PRATIQUE

(a) Qual dos seguintes átomos nunca é encontrado com mais de um octeto de elétrons ao redor dele: S, C, P, Br? **(b)** Desenhe a estrutura de Lewis para o XeF_2.

***Respostas*: (a)** C; **(b)** :F̤̈—Ẍ̤e—F̤̈:

Algumas vezes você pode ver estruturas de Lewis com expansão dos octetos mesmo que essas estruturas possam ser escritas com um octeto. Por exemplo, considere as seguintes estruturas de Lewis para o íon fosfato, PO_4^{3-}:

[:Ö:(−1) ligado a P(+1), com :Ö—(−1), —Ö:(−1) e :Ö:(−1)]$^{3-}$ [:Ö:(−1), Ö=P(0) com O(0), —Ö:(−1), :Ö:(−1)]$^{3-}$

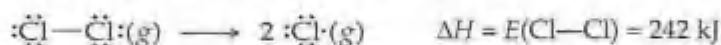
---

[2] Baseados em cálculos teóricos recentes, alguns químicos têm questionado se os orbitais de valência *d* são realmente utilizados na ligação de moléculas e íons com níveis de valência expandidos. Todavia, a presença de orbitais *d* de valência no período 3 e períodos subseqüentes fornece a explicação mais simples para esse fenômeno, especialmente para o objetivo de um livro de química geral.

As cargas formais nos átomos são mostradas em vermelho. À esquerda o átomo de P tem um octeto; à direita o átomo de fósforo expandiu o octeto para cinco pares de elétrons. A estrutura da direita é geralmente usada para o PO_4^{3-} porque tem as menores cargas formais nos átomos. A melhor representação do PO_4^{3-} é uma série de tais estruturas de Lewis em ressonância com uma outra. Entretanto, cálculos teóricos, baseados em mecânica quântica, sugerem que a estrutura à esquerda é a melhor e única estrutura de Lewis para o íon fosfato. Em geral, ao escolher entre estruturas de Lewis alternativas, você deve optar por uma que satisfaça a regra do octeto se for possível fazer dessa forma.

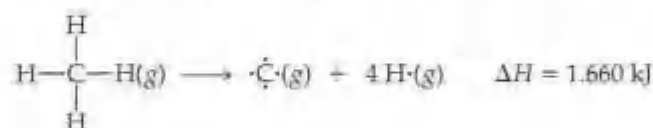
8.8 Forças das ligações covalentes

A estabilidade de uma molécula está relacionada com a força das ligações covalentes que ela contém. A força de uma ligação covalente entre dois átomos é determinada pela energia necessária para quebrar a ligação. É mais fácil relacionar a força de ligação com a variação de entalpia nas reações nas quais as ligações são quebradas. (Seção 5.4) A **energia de ligação** é a variação de entalpia, ΔH, para a quebra de uma ligação em particular em um mol de substância gasosa. Por exemplo, a entalpia de ligação para a ligação entre os átomos de cloro na molécula de Cl_2 é a variação de entalpia quando um mol de Cl_2 é dissociado em átomos de cloro.

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}-\ddot{\underset{..}{Cl}}:(g) \longrightarrow 2\ :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot(g) \qquad \Delta H = E(\text{Cl—Cl}) = 242\ \text{kJ}$$

ATIVIDADE
Entalpia de ligação

Usamos a designação D (tipo de ligação) para representar as entalpias de ligação.

É relativamente simples atribuir entalpias de ligação a ligações em moléculas diatômicas. A energia de ligação é a única energia necessária para quebrar a molécula diatômica em seus átomos constituintes. Entretanto, para ligações que ocorrem apenas em moléculas poliatômicas (como a ligação C—H), devemos invariavelmente usar as energias médias de ligação. Por exemplo, a variação de entalpia para o seguinte processo (chamado *atomização*) pode ser usada para definir a entalpia de ligação para a ligação C—H.

$$\text{H}-\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\text{H}(g) \longrightarrow \cdot\dot{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot(g) + 4\,\text{H}\cdot(g) \qquad \Delta H = 1.660\ \text{kJ}$$

Como existem quatro ligações C—H equivalentes no metano, o calor de atomização é igual à soma das energias de ligação das quatro ligações C—H. Portanto, a entalpia média da ligação C—H para o CH_4 é $E(\text{C—H}) = (1.660/4)$ kJ/mol.

A entalpia de ligação para determinado conjunto de átomos, digamos C—H, depende do resto da molécula da qual essa ligação faz parte. Entretanto, a variação de uma molécula para outra é geralmente pequena. Isso sustenta a idéia de que os pares de elétrons ligantes estão localizados entre os átomos. Se considerarmos as entalpias de ligação C—H em vários compostos, encontraremos que a entalpia média de ligação é 413 kJ/mol, que é muito próximo do valor de 415 kJ/mol calculado para o CH_4.

A Tabela 8.4 relaciona várias entalpias médias de ligação. *A entalpia de ligação é sempre uma grandeza positiva;* é sempre necessário fornecer energia para romper ligações químicas. Contrariamente, a energia é sempre liberada quando uma ligação é formada entre dois átomos gasosos ou fragmentos moleculares. Quanto maior a entalpia de ligação, mais forte é a ligação.

Uma molécula com ligações químicas fortes geralmente tem menor tendência a sofrer variação química do que aquela com ligações fracas. Essa relação entre ligação forte e estabilidade química ajuda a explicar a forma química na qual muitos elementos são encontrados na natureza. Por exemplo, ligações Si—O estão entre as ligações mais fortes que o silício forma. Não deve ser surpreendente, portanto, que SiO_2 e outras substâncias contendo ligação Si—O (silicatos) sejam tão comuns; estima-se que mais de 90% da crosta terrestre seja composta de SiO_2 e silicatos.

TABELA 8.4 Entalpias médias de ligação (kJ/mol)

Ligações simples

C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—BR	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						

Ligações múltiplas

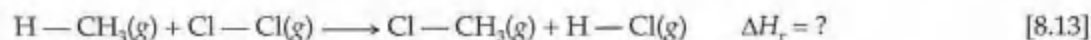
C=C	614	N=N	418	O_2	495
C≡C	839	N≡N	941		
C=N	615	N=O	607	S=O	523
C≡N	891			S=S	418
C=O	799				
C≡O	1.072				

Entalpias de ligação e entalpias de reação

Podemos usar as entalpias médias de ligação da Tabela 8.4 para estimar as entalpias de reações nas quais ligações são quebradas e novas ligações são formadas. Esse procedimento permite-nos estimar rapidamente se determinada reação será endotérmica ($\Delta H > 0$) ou exotérmica ($\Delta H < 0$), mesmo se não sabemos os ΔH_f° para todas as espécies químicas envolvidas. A estratégia para estimar entalpias de reação é uma aplicação direta da lei de Hess. (Seção 5.6) Usamos o fato de que a quebra de ligações é sempre um processo endotérmico (ΔH positivo) e a formação de ligações é sempre um processo exotérmico (ΔH negativo). Conseqüentemente imaginamos que a reação ocorre em duas etapas: (1) fornecemos energia suficiente para quebrar aquelas ligações nos reagentes que não estão presentes nos produtos. Nessa etapa a entalpia do sistema é aumentada pela soma das entalpias das ligações que são quebradas. (2) Fazemos as ligações nos produtos que não estavam presentes nos reagentes. Essa etapa liberará energia e diminuirá a entalpia do sistema pela soma das entalpias das ligações que foram formadas. A entalpia da reação, ΔH_r, é estimada como a soma das entalpias de ligações quebradas, menos a soma das entalpias das ligações formadas.

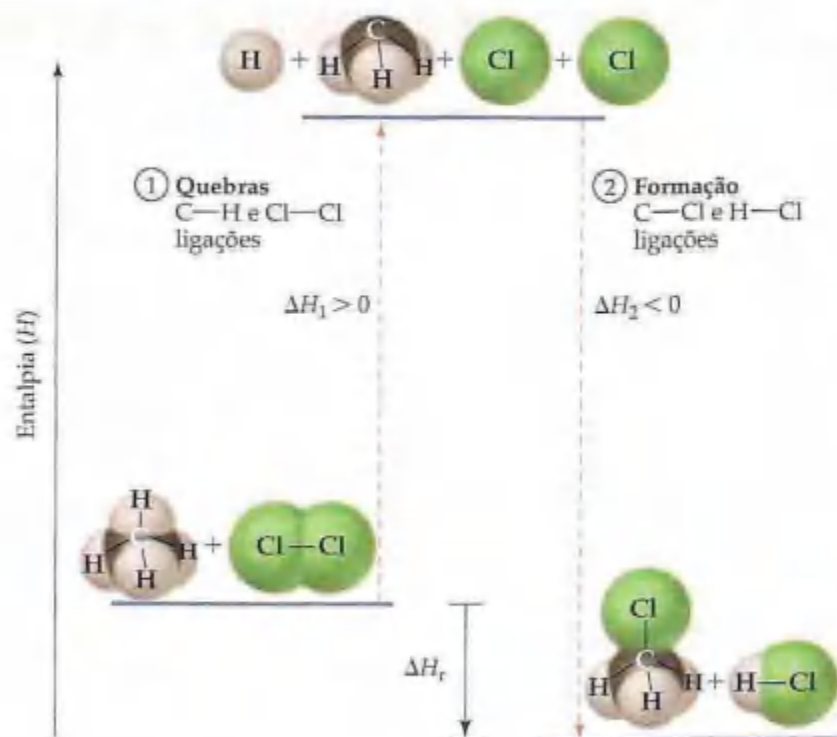
$$\Delta H_r = \Sigma(\text{entalpias de ligação das ligações rompidas}) - \Sigma(\text{entalpias de ligação das ligações formadas}) \quad [8.12]$$

Considere, por exemplo, a reação na fase gasosa entre o metano (CH_4) e o cloro para produzir cloreto de metila (CH_3Cl) e cloreto de hidrogênio (HCl):

$$H{-}CH_3(g) + Cl{-}Cl(g) \longrightarrow Cl{-}CH_3(g) + H{-}Cl(g) \qquad \Delta H_r = ? \quad [8.13]$$

O processo em duas etapas está resumido na Figura 8.13. Observamos que no curso dessa reação, as seguintes ligações são rompidas e formadas:

Ligações rompidas: 1 mol de C—H, 1 mol de C—Cl

Ligações formadas: 1 mol de C—Cl, 1 mol de H—Cl

Figura 8.13 Ilustração do uso das entalpias médias de formação para estimar ΔH_r para a reação na Equação 8.13. A quebra das ligações de C — H e Cl — Cl produz uma variação de entalpia positiva (ΔH_1), ao passo que a formação das ligações C — Cl e H — Cl provoca uma variação de entalpia negativa (ΔH_2). Os valores de ΔH_1 e ΔH_2 são estimados a partir dos valores na Tabela 8.4. Da lei de Hess, $\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Primeiro fornecemos energia o suficiente para quebrar as ligações C — H e Cl — Cl que aumentará a entalpia do sistema. Em seguida formamos as ligações C — Cl e H — Cl, que liberarão energia e abaixarão a entalpia do sistema. Usando a Equação 8.12 e os dados da Tabela 8.4, estimamos a entalpia da reação como:

$$\Delta H_r = [E(\text{C—H}) + E(\text{Cl–Cl})] - [E(\text{C—Cl}) + E(\text{H—Cl})]$$

$$= (413 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}) - (328 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ}) = -104 \text{ kJ}$$

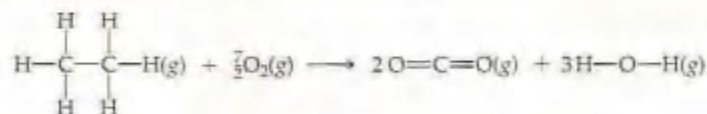
A reação é exotérmica porque as ligações nos produtos (especialmente a ligação H — Cl) são mais fortes que as ligações nos reagentes (especialmente a ligação Cl — Cl).

Geralmente usamos as entalpias de ligação para estimar o ΔH_r somente se não temos os valores de ΔH_f° em mãos. Para a reação anterior, não podemos calcular o ΔH_r a partir do valor de ΔH_f° e da lei de Hess porque o valor do ΔH_f° para $CH_3Cl(g)$ não é dado no Apêndice C. Se obtivermos o valor do ΔH_f° para $CH_3Cl(g)$ a partir de outra fonte (como no manual de química *CRC Handbook of Chemistry and Physics*) e usarmos a Equação 5.31, encontraremos que $\Delta H_r = -99{,}8$ kJ para a reação na Equação 8.13. Assim, o uso da entalpia média de ligação fornece uma estimativa razoavelmente acurada da variação real de entalpia da reação.

É importante lembrar que as entalpias são derivadas para moléculas gasosas e que são muitas vezes valores médios. Entretanto, as entalpias médias de ligação são úteis para estimar rapidamente as entalpias de reação, especialmente para reações em fase gasosa.

COMO FAZER 8.12

Usando a Tabela 8.4, estime o ΔH para a seguinte reação (onde mostramos explicitamente as ligações envolvidas nos reagentes e produtos):

$$\text{H—}\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—H}(g) + \tfrac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,\text{O=C=O}(g) + 3\,\text{H—O—H}(g)$$

Solução

Análise: pede-se estimar a variação da entalpia para um processo químico usando os valores médios para as ligações químicas rompidas nos reagentes e formadas nos produtos.

Planejamento: entre os reagentes, devemos quebrar seis ligações C — H e uma ligação C — C no C_2H_6; quebramos também da ligação no O_2. Entre os produtos, formamos quatro ligações C = O (duas em cada CO_2) e seis ligações O — H (duas em cada H_2O).

Resolução: usando a Equação 8.12 e os dados da Tabela 8.4, temos:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 6E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{C}) + \tfrac{7}{2}E(\text{O}_2) - 4E(\text{C}=\text{O}) - 6E(\text{O}-\text{H})\\ &= 6(413\text{ kJ}) + 348\text{ kJ} + \tfrac{7}{2}(495\text{ kJ}) - 4(799\text{ kJ}) - 6(463\text{ kJ})\\ &= 4.558\text{ kJ} - 5.974\text{ kJ}\\ &= -1.416\text{ kJ}\end{aligned}$$

Conferência: essa estimativa pode ser comparada com o valor de –1.428 kJ calculado a partir de dados termoquímicos mais acurados; a concordância é boa.

PRATIQUE

Usando a Tabela 8.4, estime o ΔH para a seguinte reação:

$$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2(g) \longrightarrow \text{N}\equiv\text{N}(g) + 2\text{H}-\text{H}(g)$$

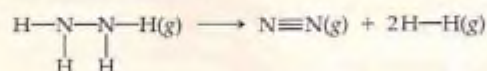
(H—N—N—H com um H ligado a cada N)

Resposta: –86 kJ

TABELA 8.5 Comprimentos médios de ligação para algumas ligações simples, duplas e triplas

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ligação	Comprimento de ligação (Å)
C — C	1,54	N — N	1,47
C = C	1,34	N = N	1,24
C ≡ C	1,20	N ≡ N	1,10
C — N	1,43	N — O	1,36
C = N	1,38	N = O	1,22
C ≡ N	1,16		
		O — O	1,48
C — O	1,43	O = O	1,21
C = O	1,23		
C ≡ O	1,13		

Entalpia de ligação e comprimento de ligação

Da mesma forma que podemos definir a entalpia média de ligação, também é possível definir um **comprimento de ligação** médio para um número de tipos comuns de ligações. O comprimento de ligação é definido como a distância entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. Alguns destes estão relacionados na Tabela 8.5. De particular interesse é a relação entre a entalpia de ligação, o comprimento de ligação e o número de ligações entre os átomos. Por exemplo, podemos usar os dados das tabelas 8.4 e 8.5 para comparar os comprimentos de ligação e as entalpias de ligação das ligações carbono–carbono simples, dupla e tripla.

C — C	C = C	C = C
1,54 Å	1,34 Å	1,20 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

À medida que o número de ligações entre os átomos de carbono aumenta, a entalpia de ligação aumenta e o comprimento de ligação diminui; isto é, os átomos de carbono são mantidos mais juntos e unidos. Em geral, *à proporção que o número de ligações entre dois átomos aumenta, a ligação torna-se mais curta e mais forte.*

A química no trabalho Os explosivos e Alfred Nobel

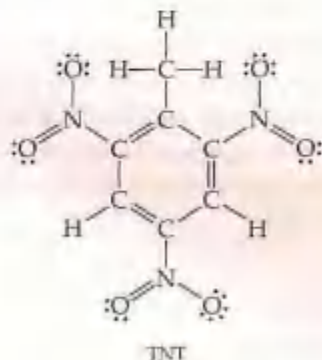
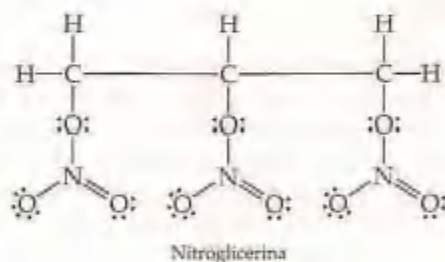
Quantidades enormes de energia podem ser armazenadas em ligações químicas. Talvez a ilustração mais vívida desse fato seja vista em certas substâncias moleculares usadas como explosivos. A abordagem de entalpias de ligação nos permite examinar mais atentamente algumas das propriedades dessas substâncias explosivas.

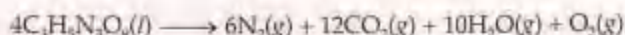
Um explosivo deve ter as seguintes características: (1) deve se decompor exotermicamente; (2) os produtos de sua decomposição têm de ser gasosos, para que uma enorme pressão de gás acompanhe a decomposição; (3) sua decomposição deve ocorrer muito rapidamente; e (4) ele deve ser estável o suficiente para que possa ser detonado com previsibilidade. A combinação dos primeiros três efeitos leva à violenta evolução de calor e gases.

Para apresentar a reação mais exotérmica, um explosivo deve ter ligações químicas fracas e deve decompor-se em moléculas com ligações muito fortes. Ao olharmos para as entalpias de ligação (Tabela 8.4), as ligações $N \equiv N$, $C \equiv O$ e $C = O$ estão entre as mais fortes. Não causa surpresa o fato de que os explosivos são normalmente projetados para compor os produtos gasosos $N_2(g)$, $CO(g)$ e $CO_2(g)$. Vapor de água é também quase sempre produzido.

Muitos explosivos comuns são moléculas orgânicas que contêm grupos nitro (NO_2) ou nitrato (NO_3) ligados a um esqueleto de carbono. As estruturas de dois dos mais conhecidos explosivos, nitroglicerina e trinitrotolueno (TNT), são mostradas aqui. TNT contém o anel de seis membros característico do benzeno.

Nitroglicerina

TNT

A nitroglicerina é um líquido oleoso de cor amarelo-pálida. É altamente *sensível a choque*. O simples ato de balançar o líquido pode causar a explosiva decomposição em gases de nitrogênio, dióxido de carbono, água e oxigênio:

$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6N_2(g) + 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + O_2(g)$$

As grandes entalpias de ligação das moléculas de N_2 (941 kJ/mol), de CO_2 (2×799 kJ/mol) e de água (2×463 kJ/mol) fazem com que essa reação seja enormemente exotérmica. A nitroglicerina é um explosivo excepcionalmente instável uma vez que está em *equilíbrio explosivo* quase perfeito: com exceção de uma pequena quantidade de $O_2(g)$ produzida, os únicos produtos são N_2, CO_2 e H_2O. Observe também que, diferentemente das reações de combustão (Seção 3.2), as explosões são inteiramente *fechadas*. Nenhum outro reagente, como $O_2(g)$, é necessário para a decomposição do explosivo.

Em virtude de a nitroglicerina ser tão instável, é difícil usá-la como um explosivo controlável. O inventor sueco, Alfred Nobel (Figura 8.14), descobriu que a mistura de nitroglicerina com um material sólido absorvente como terra diatomácea ou celulose resulta em explosivo sólido (dinamite), que é muito mais seguro que a nitroglicerina líquida.

Figura 8.14 Alfred Nobel (1833–1896), sueco, inventor da dinamite. De acordo com a opinião de muitos, a descoberta de Nobel de que a nitroglicerina poderia tornar-se mais estável pela absorção em celulose foi acidental. Essa descoberta fez de Nobel um homem muito rico. Entretanto, ele era também um homem difícil e solitário que nunca se casou; estava sempre doente e sofria de depressão crônica. Tinha inventado o explosivo militar mais poderoso daqueles tempos, mas firmemente apoiava movimentos de paz mundial. Seu testamento determinava que sua fortuna fosse usada para estabelecer recompensas para premiar aqueles que "conferiram o maior benefício para a raça humana", incluindo a promoção da paz e "fraternidade entre as nações". O Prêmio Nobel é provavelmente a mais cobiçada premiação que um cientista, economista, escritor ou defensor da paz pode receber.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O fosgênio, substância usada em gás venenoso de combate na Primeira Guerra Mundial, é assim chamada porque foi primeiro preparada pela ação da luz do sol em uma mistura de gases monóxido de carbono e cloro. Seu nome vem da palavra grega *phos* (luz) e *genes* (nascido de). O fosgênio tem a seguinte composição elementar: 12,14% de C, 16,17% de O e 71,69% de Cl em massa. Sua massa molar é 98,9 g/mol. **(a)** Determine a fórmula molecular desse composto. **(b)** Desenhe três estruturas de Lewis para a molécula que satisfaça a regra do octeto de cada átomo. (Os átomos de Cl e de O ligam-se a C.) **(c)** Usando as cargas formais, determine qual estrutura de Lewis é a mais importante. **(d)** Usando as entalpias médias de ligação, estime o ΔH para a formação do fosgênio gasoso a partir de $CO(g)$ e $Cl_2(g)$.

Solução **(a)** A fórmula mínima do fosgênio pode ser determinada a partir de sua composição elementar. (Seção 3.5) Considerando 100 g do composto e calculando a quantidade de matéria de C, O e Cl nessa amostra, temos:

$$(12{,}14 \text{ g de C})\left(\frac{1 \text{ mol C}}{12{,}01 \text{ g de C}}\right) = 1{,}011 \text{ mols de C}$$

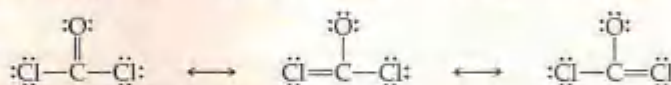
$$(16{,}17 \text{ g de O})\left(\frac{1 \text{ mol O}}{16{,}00 \text{ g de O}}\right) = 1{,}011 \text{ mols de O}$$

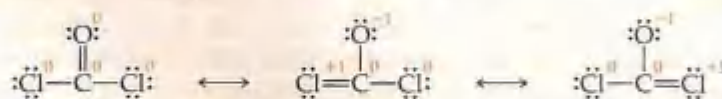
$$(71{,}69 \text{ g de Cl})\left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35{,}45 \text{ g de Cl}}\right) = 2{,}022 \text{ mols de Cl}$$

A proporção da quantidade de matéria de cada elemento, obtida dividindo-se cada quantidade de matéria pela menor quantidade, indica que existe 1 C e 1 O para cada 2 Cl na fórmula mínima, $COCl_2$.

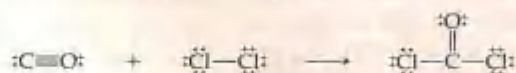
A massa molar da fórmula mínima é 12,01 + 16,00 + 2(35,45) = 98,91 g/mol, igual à massa molar da molécula. Portanto, $COCl_2$ é a fórmula molecular.

(b) O carbono tem quatro elétrons de valência, o oxigênio tem seis e o cloro sete, fornecendo 4 + 6 + 2(7) = 24 elétrons para as estruturas de Lewis. Desenhando a estrutura de Lewis com todas as ligações simples não dá ao átomo de carbono central um octeto. Usando ligações múltiplas, três estruturas satisfazem a regra do octeto:

$$\text{:Cl—C(=O)—Cl:} \longleftrightarrow \text{Cl=C(—O)—Cl:} \longleftrightarrow \text{:Cl—C(—O)=Cl}$$

(c) Calculando as cargas formais em cada átomo obtemos o seguinte:

$$\text{:Cl}^{0}\text{—C}^{0}\text{(=O}^{0}\text{)—Cl}^{0}\text{:} \longleftrightarrow \text{Cl}^{+1}\text{=C}^{0}\text{(—O}^{-1}\text{)—Cl}^{0}\text{:} \longleftrightarrow \text{:Cl}^{0}\text{—C}^{0}\text{(—O}^{-1}\text{)=Cl}^{+1}$$

Espera-se que a primeira estrutura seja a mais importante porque tem as menores cargas formais em cada átomo. De fato, a molécula é geralmente representada por essa estrutura de Lewis.

(d) Escrevendo a equação química em termos de estruturas de Lewis das moléculas, temos:

$$\text{:C}\equiv\text{O:} + \text{:Cl—Cl:} \longrightarrow \text{:Cl—C(=O)—Cl:}$$

Assim, a reação envolve a quebra de uma ligação C ═ O e uma ligação Cl — Cl, bem como a formação de uma ligação C ═ O e duas C — Cl. Usando as entalpias de ligação da Tabela 8.4, temos:

$$\Delta H = E(C\equiv O) + E(Cl-Cl) - E(C=O) - 2E(C-Cl)$$
$$= 1.072 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ} - 799 \text{ kJ} - 2(328 \text{ kJ}) = -141 \text{ kJ}$$

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 8.1 Neste capítulo focamos as interações que levam à formação de **ligações químicas**. Classificamos essas ligações em três grupos amplos: **ligações iônicas**, oriundas de forças eletrostáticas que existem entre íons de cargas opostas; **ligações covalentes**, que resultam do compartilhamento de elétrons por dois átomos, e **ligações metálicas**, que unem os átomos em metais. A formação de ligações envolve interações

dos elétrons mais afastados dos átomos, seus elétrons de valência. Os elétrons de valência de um átomo podem ser representados por símbolos de pontos de elétrons, chamados **símbolos de Lewis**. As tendências dos átomos em obter, dispender ou compartilhar elétrons freqüentemente seguem a **regra do octeto**, que pode ser *vista como uma tentativa dos átomos em atingir a configuração eletrônica de gás nobre.*

Seção 8.2 A ligação iônica resulta da transferência completa de elétrons de um átomo para outro, com a formação de uma rede tridimensional de partículas carregadas. As estabilidades das substâncias iônicas resultam das atrações eletrostáticas fortes entre um íon e os outros circundantes de carga oposta. A ordem de grandeza dessas interações é medida pela **energia de rede**, que é a energia necessária para separar uma rede iônica em íons gasosos. A energia de rede aumenta com o aumento da carga nos íons e com a diminuição da distância entre eles. O ciclo de **Born–Haber** é um ciclo termoquímico útil no qual usamos a lei de Hess para calcular a energia de rede como a soma de várias etapas na formação de um composto iônico.

Uma posição do elemento na tabela periódica permite-nos determinar o íon que terá a tendência de ser formado. Os metais tendem a formar cátions; os não-metais a formar ânions. Podemos escrever as configurações eletrônicas para os íons começando pela configuração do átomo neutro e, em seguida, removendo ou adicionando o número apropriado de elétrons.

Seção 8.3 Uma ligação covalente resulta do compartilhamento de elétrons. Podemos representar a distribuição eletrônica nas moléculas usando as **estruturas de Lewis**, que indicam quantos elétrons de valência estão envolvidos na formação das ligações e quantos permanecem como pares de elétrons não compartilhados. A regra do octeto ajuda a determinar quantas ligações serão formadas entre dois átomos. O compartilhamento de um par de elétrons produz uma **ligação simples**; o compartilhamento de dois ou três pares de elétrons entre dois átomos produz **ligações duplas e triplas**, respectivamente. Ligações duplas e triplas são exemplos de **ligações múltiplas** entre átomos.

Seção 8.4 Em ligações covalentes, os elétrons podem não necessariamente estar igualmente compartilhados entre dois átomos. A **polaridade da ligação** ajuda a descrever o compartilhamento desigual de elétrons em uma ligação. Em uma **ligação covalente apolar** os elétrons na ligação estão igualmente compartilhados entre os dois átomos; em uma **ligação covalente polar** um dos átomos exerce maior atração pelos elétrons do que o outro.

A **eletronegatividade** é uma medida numérica da habilidade de um átomo competir com outros átomos pelos elétrons compartilhados entre eles. O flúor é o elemento mais eletronegativo, significando que ele tem maior habilidade em atrair os elétrons de outros átomos. Os valores da eletronegatividade variam de 0,7 para Cs a 4,0 para F. Geralmente a eletronegatividade aumenta da esquerda para a direita em um período da tabela periódica e diminui descendo em um grupo. A diferença nas eletronegatividades dos átomos ligados pode ser usada para determinar a polaridade de uma ligação. Quanto *maior a diferença, mais polar é a ligação.*

Uma **molécula polar** é aquela cujos centros de cargas positivas e negativas não coincidem. Dessa forma, uma molécula polar tem um lado positivo e um lado negativo. Essa separação de cargas produz um **dipolo**, a magnitude do qual é dada pelo **momento de dipolo**, que é medido em *debyes* (D). Os momentos de dipolo aumentam com o aumento da quantidade das cargas separadas e o aumento da distância da separação. Qualquer molécula diatômica X — Y na qual X e Y têm diferentes eletronegatividades é uma molécula polar.

Seções 8.5 e 8.6 Se soubemos quais átomos estão ligados entre si, podemos desenhar as estruturas de Lewis para as moléculas e íons por um procedimento simples. Uma vez feito isso, podemos determinar a **carga formal** de cada átomo em uma estrutura de Lewis, que é a carga que o átomo teria se todos os átomos tivessem a mesma eletronegatividade. As estruturas de Lewis mais aceitáveis terão quaisquer cargas negativas localizadas nos átomos mais eletronegativos.

Algumas vezes uma única estrutura de Lewis é inadequada para representar uma molécula (ou íon) em particular. Em tais situações, descrevemos a molécula usando duas ou mais **estruturas de ressonância** para a molécula. A molécula é vista como uma mistura dessas estruturas múltiplas de ressonância. As estruturas de ressonância são importantes na descrição das ligações na molécula orgânica do benzeno, C_6H_6.

Seção 8.7 A regra do octeto em alguns casos não é obedecida. As exceções ocorrem quando (a) uma molécula tem um número ímpar de elétrons, (b) não é possível completar o octeto ao redor de um átomo sem forçar uma distribuição desfavorável de elétrons, ou (c) um átomo grande é rodeado por muitos átomos eletronegativos pequenos forçando-o a ter mais de um octeto de elétrons ao redor dele. Nesse último caso visualizamos os orbitais vazios *d* do átomo grande sendo usados para 'expandir' o nível de valência do átomo. Octetos expandidos são observados para átomos do terceiro período e dos períodos subseqüentes da tabela periódica, para os quais os orbitais *d* de baixa energia estão disponíveis.

Seção 8.8 A força de uma ligação covalente é medida por sua **entalpia de ligação**, que é a variação de entalpia molar na quebra de certa ligação. As forças das ligações covalentes aumentam com o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos. Podemos usar as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia durante reações químicas nas quais ligações são quebradas e outras novas são formadas. O **compri-**

mento de ligação entre dois átomos ligados é a distância entre os dois núcleos. O comprimento médio de ligação entre dois átomos diminui à medida que o número de ligações entre os átomos aumenta.

Exercícios

Símbolos de Lewis e ligação iônica

8.1 **(a)** O que são elétrons de valência? **(b)** Quantos elétrons de valência um átomo de nitrogênio possui? **(c)** Um átomo tem a configuração eletrônica $1s^22s^22p^63p^2$. Quantos elétrons de valência o átomo tem?

8.2 **(a)** O que é a regra do octeto? **(b)** Quantos elétrons um átomo de enxofre deve ganhar para atingir um octeto em seu nível de valência? **(c)** Se um átomo tem a configuração eletrônica $1s^22s^22p^3$, quantos elétrons ele deve ganhar para atingir um octeto?

8.3 Escreva a configuração eletrônica para o fósforo. Identifique um elétron de valência nessa configuração e um elétron que não seja de valência. Do ponto de vista da reatividade química, qual é a importante diferença entre eles?

8.4 Escreva a configuração eletrônica para o elemento escândio, Sc. Quantos elétrons de valência este átomo possui? O que distingue esses elétrons de valência dos outros no átomo?

8.5 Escreva o símbolo de Lewis para os átomos de cada um dos seguintes elementos: **(a)** Ca; **(b)** P; **(c)** Ne; **(d)** B.

8.6 Qual é o símbolo de Lewis para cada um dos seguintes átomos ou íons: **(a)** Mg; **(b)** As; **(c)** Sc^{3+}; **(d)** Se^{2-}?

8.7 Usando os símbolos de Lewis, faça um diagrama da reação entre os átomos de magnésio e oxigênio para formar a substância iônica MgO.

8.8 Use os símbolos de Lewis para representar a reação que ocorre entre os átomos de Mg e Br.

8.9 Ao reagir com o cloro, o elemento potássio perde somente um elétron por átomo, ao passo que o cálcio perde dois. Explique esse fato em termos de considerações de energia.

8.10 Ao reagir com metais, o elemento bromo aceita um elétron para formar o íon Br^-. Desse modo, temos substâncias iônicas comuns como KBr ou $CaBr_2$. Não encontramos compostos como K_2Br ou CaBr. Explique esse fato em termos de energias dos orbitais.

8.11 Determine a fórmula química do composto iônico formado entre os seguintes pares de elementos: **(a)** Al e F; **(b)** K e S; **(c)** Y e O; **(d)** Mg e N.

8.12 Qual composto iônico se espera formar na combinação dos seguintes pares de elementos: **(a)** rubídio e oxigênio; **(b)** bário e iodo; **(c)** lítio e oxigênio; **(d)** cloro e magnésio?

8.13 Escreva a configuração eletrônica para cada um dos seguintes íons e determine quais possuem configurações de gás nobre: **(a)** Sr^{2+}; **(b)** Ti^{2+}; **(c)** Se^{2-}; **(d)** Ni^{2+}; **(e)** Br^-; **(f)** Mn^{3+}.

8.14 Escreva as configurações eletrônicas para os seguintes íons e determine quais têm configurações de gás nobre: **(a)** Zn^{2+}; **(b)** Te^{2-}; **(c)** Sc^{3+}; **(d)** Ru^{2+}; **(e)** Tl^+; **(f)** Au^+.

8.15 **(a)** Defina o termo *energia de rede*. **(b)** Quais fatores governam a magnitude da energia de rede de um composto iônico?

8.16 **(a)** As energias de rede de NaF e de MgO são dadas na Tabela 8.2. Calcule a diferença nessas duas grandezas. **(b)** Calcule a diferença nas energias de rede de $MgCl_2$ e $SrCl_2$, que também estão listados na tabela.

8.17 As substâncias iônicas KF, CaO e ScN são isoeletrônicas (têm o mesmo número de elétrons). Examine as energias de rede para essas substâncias na Tabela 8.2 e explique as tendências que observar.

8.18 **(a)** A energia de rede de um sólido iônico aumenta ou diminui (*i*) quando as cargas dos íons aumentam; (*ii*) quando os tamanhos dos íons aumentam? **(b)** Usando uma tabela periódica, ordene as seguintes substâncias de acordo com suas expectativas de energia de rede, listando-as em ordem crescente: LiCl, NaBr, RbBr, MgO. Compare sua lista com as informações na Tabela 8.2.

8.19 As energias de rede de KBr e de CsCl são quase iguais (Tabela 8.2). O que você pode concluir a partir dessa observação?

8.20 Explique as seguintes tendências na energia de rede: **(a)** $MgO > MgCl_2$; **(b)** $NaCl > RbBr > CsBr$; **(c)** $BaO > KF$.

8.21 Necessita-se de energia para remover dois elétrons do Ca para formar Ca^{2+} e também para adicionar dois elétrons em O para formar O^{2-}. Por que, então, CaO é estável em relação aos elementos livres?

8.22 Liste os passos individuais usados na construção de um ciclo de Born–Haber para a formação de $CaBr_2$ a partir dos elementos. Qual(is) desses passos você esperaria ser exotérmico(s)?

[8.23] Utilize as informações do Apêndice C, da Figura 7.11 e da Tabela 7.4, para calcular a energia de rede do RbCl. Esse valor é maior ou menor que o da energia de rede de NaCl? Explique.

[8.24] Usando as informações do Apêndice C, da Figura 7.11 e da Tabela 7.5 e o valor da segunda energia de ionização para Ca, 1.145 kJ/mol, calcule a energia de rede de $CaCl_2$. Esse valor é maior ou menor que da energia de rede de NaCl? Explique.

Ligação covalente, eletronegatividade e polaridade de ligação

8.25 **(a)** Qual o significado do termo *ligação covalente*? **(b)** Dê três exemplos de ligação covalente. **(c)** Uma substância XY, formada a partir de dois elementos diferentes, entra em ebulição a –33 °C. É mais provável que XY seja uma substância covalente ou iônica? Explique.

8.26 Qual desses elementos é improvável formar ligações covalentes: S, H, K, Ar, Si? Justifique sua escolha.

8.27 Usando os símbolos e as estruturas de Lewis, faça um diagrama da formação do $SiCl_4$ a partir dos átomos Si e Cl.

8.28 Usando os símbolos e as estruturas de Lewis, faça um diagrama da formação do NCl_3 a partir dos átomos N e Cl.

8.29 **(a)** Construa a estrutura para O_2 na qual cada átomo atinge um octeto de elétrons. **(b)** Explique por que é necessário formar uma ligação dupla na estrutura de Lewis. **(c)** A ligação em O_2 é mais curta que a ligação simples O—O em compostos que contêm uma ligação simples O—O. Explique essa observação.

8.30 Os comprimentos de ligação C—S no dissulfeto de carbono, CS_2, são mais curtos do que seria esperado para as ligações simples C—S. Use uma estrutura de Lewis para racionalizar essa observação.

8.31 **(a)** Qual o significado do termo eletronegatividade? **(b)** Na escala de Pauling, qual é a faixa de valores das eletronegatividades para os elementos? **(c)** Qual elemento tem a menor eletronegatividade?

8.32 **(a)** Qual é a tendência na eletronegatividade ao irmos da esquerda para a direita em um período da tabela periódica? **(b)** Como os valores de eletronegatividade geralmente variam descendo em uma coluna na tabela periódica? **(c)** Como as tendências periódicas da eletronegatividade se relacionam com as da energia de ionização e afinidade eletrônica?

8.33 Usando apenas a tabela periódica como seu guia, selecione o átomo mais eletronegativo em cada um dos seguintes conjuntos: **(a)** P, S, As, Se; **(b)** Be, B, C, Si; **(c)** Zn, Ga, Ge, As; **(d)** Na, Mg, K, Ca.

8.34 Recorrendo apenas à tabela periódica, selecione **(a)** o elemento mais eletronegativo no grupo 6A; **(b)** o elemento menos eletronegativo no grupo Al, Si, P; **(c)** o elemento mais eletronegativo no grupo Ga, P, Cl, Na; **(d)** o elemento no grupo K, C, Zn, F, que é mais provável de formar um composto iônico com o Ba.

8.35 Quais das seguintes ligações são polares: **(a)** P—O; **(b)** S—F; **(c)** Br—Br; **(d)** O—Cl? Qual é o átomo mais eletronegativo em cada ligação polar?

8.36 Coloque as ligações em cada um dos seguintes conjuntos em ordem crescente de polaridade: **(a)** C—F, O—F, Be—F; **(b)** N—Br, P—Br, O—Br; **(c)** C—S, B—F, N—O.

8.37 **(a)** Como uma molécula polar difere de uma apolar? **(b)** Os átomos X e Y têm diferentes eletronegatividades. A molécula diatômica X—Y será necessariamente polar? Explique. **(c)** Quais fatores afetam o tamanho do momento de dipolo de uma molécula diatômica?

8.38 Qual das seguintes moléculas você determinaria como possível de ter um momento de dipolo diferente de zero? Em cada caso, explique sua resposta: **(a)** ClF; **(b)** CO; **(c)** CO_2 (uma molécula linear); **(d)** H_2O.

8.39 A partir dos dados da Tabela 8.3, calcule as cargas efetivas nos átomos de H e F da molécula de HF em unidades de carga eletrônica *e*.

8.40 A molécula de monobrometo de iodo, IBr, tem comprimento de ligação de 2,49 Å e momento de dipolo de 1,21 D. **(a)** Qual átomo da molécula é esperado ter uma carga negativa? Explique. **(b)** Calcule as cargas efetivas nos átomos de I e Br em IBr, em unidades de carga eletrônica *e*.

8.41 Dê o nome ou fórmula química apropriada para cada uma das seguintes substâncias. Em cada caso forneça a informação sobre se a ligação é mais bem descrita pelo modelo de ligação iônica ou de ligação covalente: **(a)** óxido de manganês(IV); **(b)** sulfeto de fósforo(III); **(c)** óxido de cobalto(II); **(d)** Cu_2S; **(e)** ClF_3; **(f)** VF_5.

8.42 Dê o nome ou fórmula química apropriada para cada uma das seguintes substâncias. Em cada caso forneça a informação sobre se a ligação é mais bem descrita pelo modelo de ligação iônica ou de ligação covalente: **(a)** fluoreto de manganês(III); **(b)** óxido de cromo(VI); **(c)** brometo de arsênio(V); **(d)** SF_4; **(e)** $MoCl_4$; **(f)** $ScCl_3$.

Estruturas de Lewis; estruturas de ressonância

8.43 Desenhe as estruturas de Lewis para os seguintes compostos: **(a)** SiH_4; **(b)** CO; **(c)** SF_2; **(d)** H_2SO_4 (H está ligado a O); **(e)** ClO_2^-; **(f)** NH_2OH.

8.44 Escreva as estruturas de Lewis para os seguintes compostos: **(a)** H_2CO (ambos os átomos de H estão ligados a C); **(b)** H_2O_2; **(c)** C_2F_6 (contém uma ligação C—C); **(d)** AsO_3^{3-}; **(e)** H_2SO_3 (o H está ligado ao O); **(f)** C_2H_2.

8.45 Escreva estruturas de Lewis que obedeçam à regra do octeto para cada um dos seguintes e atribua as cargas formais para cada átomo: **(a)** NO^+; **(b)** $POCl_3$ (P está ligado a três Cl e a O); **(c)** ClO_4^-; **(d)** $HClO_3$ (H está ligado ao O).

8.46 Para cada uma das seguintes moléculas ou íons de enxofre e oxigênio, escreva uma única estrutura de Lewis que obedeça à regra do octeto, e calcule as cargas formais em todos os átomos: **(a)** SO_2; **(b)** SO_3; **(c)** SO_3^{2-}; **(d)** SO_4^{2-}.

8.47 **(a)** Escreva uma ou mais estruturas de Lewis apropriadas para o íon nitrito, NO_2^-. **(b)** Com qual composto de oxigênio ele é isoeletrônico? **(c)** Quais comprimentos de ligação você determinaria nas espécies em relação às ligações simples N—O?

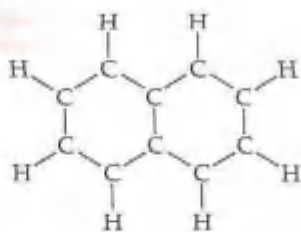
8.48 Considere o cátion nitril, NO_2^+. **(a)** Escreva uma ou mais estruturas de Lewis para essa espécie. **(b)** As estruturas de ressonância são necessárias para descrever a estrutura? **(c)** Com qual espécie familiar ela é isoeletrônica?

8.49 Determine a ordem dos comprimentos de ligação C—O em CO, CO_2 e CO_3^{2-}.

8.50 Com base nas estruturas de Lewis, determine a ordem dos comprimentos de ligação N—O no NO^+, NO_2^- e NO_3^-.

8.51 **(a)** Use o conceito de ressonância para explicar por que as seis ligações C—C no benzeno são iguais em comprimento. **(b)** Os comprimentos de ligação C—C no benzeno são mais curtos que os de ligações simples, mas mais longos que os de ligações duplas C═C. Use o modelo de ressonância para explicar essa observação.

8.52 As naftalinas são compostas de naftaleno, $C_{10}H_8$, cuja estrutura consiste em dois anéis de seis membros fundidos por um lado, como mostrado na seguinte estrutura de Lewis incompleta:

(naftaleno: $C_{10}H_8$, estrutura com ligações simples)

(a) Escreva duas estruturas de Lewis completas para o naftaleno. (b) Os comprimentos de ligação C—C são intermediários entre ligações simples C—C e ligações duplas C=C. Explique. (c) Represente a ressonância no naftaleno de forma análoga àquela usada para representá-la no benzeno.

Exceções à regra do octeto

8.53 (a) Exponha a regra do octeto. (b) A regra do octeto se aplica tanto a compostos iônicos quanto a covalentes? Explique usando exemplos apropriados.

8.54 Considerando os metais representativos, qual é a relação entre o número do grupo para um elemento (o carbono, por exemplo, pertence ao grupo 14; veja a tabela periódica no encarte do livro) e o número de ligações covalentes simples que o elemento precisa formar para satisfazer a regra do octeto?

8.55 Qual é a exceção mais comum à regra do octeto? Dê dois exemplos.

8.56 Para os elementos do terceiro período da tabela periódica para frente, a regra do octeto não é muito obedecida. Quais são os fatores geralmente citados para explicar esse fato?

8.57 Desenhe as estruturas de Lewis para cada um dos seguintes íons ou moléculas. Identifique aqueles que não obedecem à regra do octeto e explique por que isso ocorre. (a) CO_3^{2-}; (b) BH_3; (c) I_3^-; (d) GeF_4; (e) AsF_6^-.

8.58 Desenhe as estruturas de Lewis para cada um dos seguintes íons ou moléculas. Identifique os que não obedecem à regra do octeto e explique por que isso ocorre. (a) NO; (b) ICl_2^-; (c) SO_2; (d) BCl_3; (e) XeF_4.

8.59 Na fase de vapor, $BeCl_2$ existe como uma molécula distinta. (a) Desenhe a estrutura de Lewis dessa molécula, usando apenas ligações simples. A estrutura de Lewis satisfaz à regra do octeto? (b) Quais outras formas de ressonância, que satisfazem à regra do octeto, são possíveis? (c) Usando as cargas formais, selecione dentre todas as estruturas de Lewis a forma de ressonância mais importante para descrever $BeCl_2$.

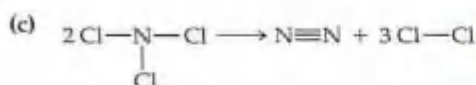
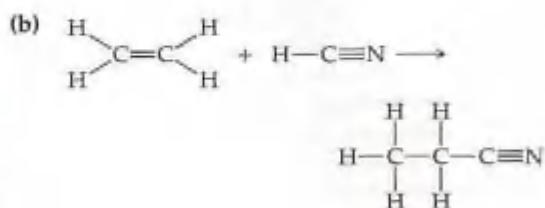
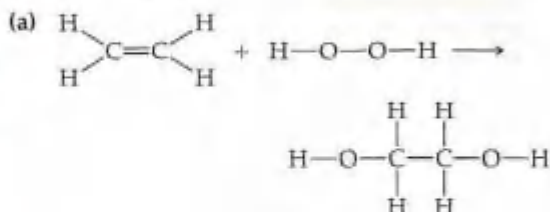
8.60 (a) Descreva a molécula de dióxido de cloro, ClO_2, usando três estruturas de ressonância possíveis. (b) Alguma dessas estruturas de ressonância satisfaz à regra do octeto para todos os átomos na molécula? Justifique sua resposta. (c) Usando as cargas formais, selecione a(s) estrutura(s) de ressonância(s) mais importante(s).

Entalpias de ligação

8.61 Usando as entalpias de ligação apresentadas na Tabela 8.4, determine o ΔH para cada uma das seguintes reações na fase gasosa:

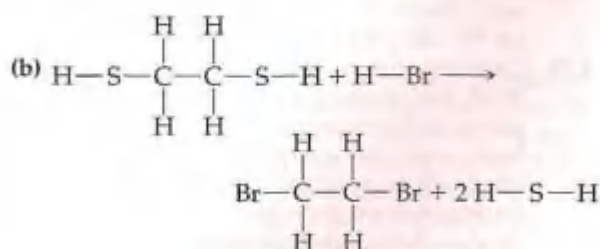
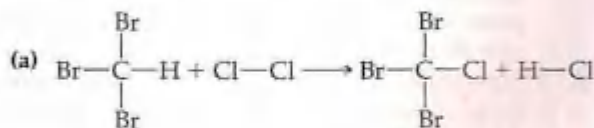
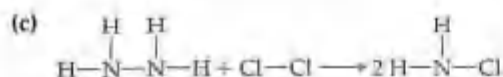
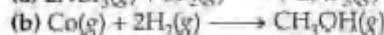
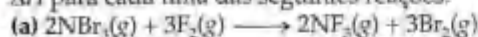
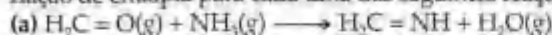
(a) $H_2C{=}CH_2$ + H—O—O—H ⟶ $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

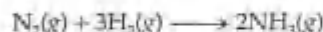
(b) $H_2C{=}CH_2$ + H—C≡N ⟶ $H{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}N$

(c) 2 Cl—N(—Cl)—Cl ⟶ N≡N + 3 Cl—Cl

8.62 Usando as entalpias de ligação (Tabela 8.4), determine o ΔH para as seguintes reações na fase gasosa:

(a) Br—C(Br)(Br)—H + Cl—Cl ⟶ Br—C(Br)(Br)—Cl + H—Cl

(b) H—S—CH_2—CH_2—S—H + H—Br ⟶ Br—CH_2—CH_2—Br + 2 H—S—H

(c)
$$H-\underset{\large H}{\overset{H}{N}}... $$

8.63 Usando as entalpias de ligação (Tabela 8.4), estime o ΔH para cada uma das seguintes reações:
(a) $2NBr_3(g) + 3F_2(g) \longrightarrow 2NF_3(g) + 3Br_2(g)$
(b) $Co(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$
(c) $H_2S(g) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_4(g) + 2HF(g)$

[8.64] Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia para cada uma das seguintes reações:
(a) $H_2C = O(g) + NH_3(g) \longrightarrow H_2C = NH + H_2O(g)$
(b) $SiH_3Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow SiH_3CH_3(g) + HCl(g)$
(c) $8H_2S(g) \longrightarrow 8H_2(g) + S_8(s)$
(Veja a Figura 7.28. Falando estritamente, os valores de entalpia média de ligação aplicam-se para espécies na fase gasosa. O calor de formação do $S_8(g)$ é 102,3 kJ/mol. Aplique as correções necessárias no intuito de estimar a variação da entalpia para a reação como mostrada.)

8.65 A amônia é produzida diretamente a partir de nitrogênio e hidrogênio usando-se o processo de Haber. A reação química é

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

(a) Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia para a reação e diga se essa reação é exotérmica ou endotérmica. (b) Compare a variação de entalpia que você calculou no item (a) com a variação de entalpia real obtida utilizando os valores de ΔH_f°.

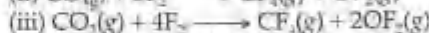
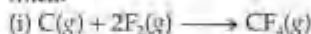
8.66 (a) Use as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia para a reação do hidrogênio com o eteno:

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

(b) Calcule a variação de entalpia padrão para essa reação usando os calores de formação. Por que esse valor é diferente daquele calculado no item (a)?

8.67 Dadas as seguintes energias de dissociação de ligações, calcule a entalpia média de ligação para a ligação Ti — Cl.

ΔH (kJ/mol)	
$TiCl_4(g) \longrightarrow TiCl_3(g) + Cl(g)$	335
$TiCl_3(g) \longrightarrow TiCl_2(g) + Cl(g)$	423
$TiCl_2(g) \longrightarrow TiCl(g) + Cl(g)$	444
$TiCl(g) \longrightarrow Ti(g) + Cl(g)$	519

[8.68] (a) Usando os valores de entalpia média de ligação, determine qual das seguintes reações será mais exotérmica:
(i) $C(g) + 2F_2(g) \longrightarrow CF_4(g)$
(ii) $CO_{(g)} + 3F_2 \longrightarrow CF_4(g) + OF_2(g)$
(iii) $CO_2(g) + 4F_2 \longrightarrow CF_4(g) + 2OF_2(g)$
(b) Explique a tendência, se houver alguma, que existe entre a quantidade de calor liberado e a extensão na qual o átomo de carbono está ligado ao oxigênio.

Exercícios adicionais

8.69 Em cada um dos seguintes exemplos de um símbolo de Lewis, indique o grupo na tabela periódica ao qual o elemento X pertence: (a) ·X·; (b) ·X·; (c) :X.

8.70 (a) Explique a seguinte tendência na energia de rede: BeH_2, 3205 kJ/mol; MgH_2, 2.791 kJ/mol; CaH_2, 2.410 kJ/mol; SrH_2, 2.250 kJ/mol; BaH_2, 2.121 kJ/mol. (b) A energia de rede do ZnH_2 é 2.870 kJ/mol. Com base nesse dado apresentado no item (a), espera-se que o raio do íon Zn^{2+} seja próximo daqueles dos elementos do grupo 2A?

[8.71] A partir dos raios iônicos dados na Figura 7.6, calcule a energia potencial de um par de íons K^+ e F^- que estão apenas se tocando. Calcule a energia de um mol desses pares. Como esse valor se compara com a energia de rede do KF (Tabela 8.2)? Explique essa diferença.

[8.72] A partir da Equação 8.4 e dos raios iônicos dados na Figura 7.6, calcule a energia potencial dos seguintes pares de íons. Suponha que os íons estejam separados por uma distância igual à soma de seus raios iônicos: (a) Na^+, Br^-; (b) Rb^+, Br^-; (c) Sr^{2+}, S^{2-};

8.73 Com base nos dados da Tabela 8.2, estime (dentro de 30 kJ/mol) a energia de rede para cada uma das seguintes substâncias iônicas: (a) LiBr; (b) CsBr; (c) $CaCl_2$.

8.74 Você espera que o elemento ródio, símbolo Rh, tenha estado iônico positivo no qual o íon metálico tem uma configuração de gás nobre? Use as energias de ionização e as energias de rede para explicar sua resposta.

[8.75] (a) A triazina, $C_3H_3N_3$, é semelhante ao benzeno, exceto que cada grupo C—H é substituído por um átomo de N. Desenhe a(s) estrutura(s) de Lewis para essa molécula. (b) Estime a distância de ligação carbono–nitrogênio no anel.

8.76 Qual das seguintes moléculas ou íons contêm ligações polares: (a) P_4; (b) H_2S; (c) NO_2^-; (d) S_2^{2-}?

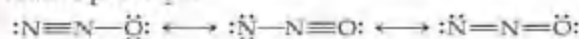
8.77 Para o seguinte conjunto de elementos não-metálicos: O, P, Te, I, B, (a) quais duplas formariam a ligação simples mais polar? (b) Quais duplas formariam a ligação simples mais longa? (c) Quais duplas seriam mais prováveis de formar um composto de fórmula XY_2? (d) Quais combinações de elementos seriam mais prováveis de produzir um composto de fórmula mínima X_2Y_3? Em cada caso justifique sua resposta.

[8.78] Usando as eletronegatividades de Cl e F, estime as cargas parciais nos átomos na molécula Cl—F. Usando essas cargas parciais e os raios atômicos dados na Figura 7.6, estime o momento de dipolo da molécula. O momento de dipolo medido é 0,88 D.

8.79 Calcule a carga formal no átomo indicado em cada uma das seguintes moléculas ou íons: (a) do átomo de O central em O_3; (b) do fósforo em PF_6^-; (c) do nitrogênio em NO_2; (d) do iodo em ICl_3; (e) do cloro em $HClO_4$ (o hidrogênio está ligado ao O).

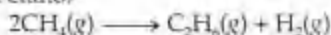
8.80 (a) Determine a carga formal no átomo de cloro no íon hipoclorito, ClO^-, e no íon perclorato, ClO_4^-, se o átomo de Cl tem um octeto. (b) Quais os números de oxidação do cloro ClO^- e ClO_4^-? (c) Quais as diferenças essenciais nas definições de carga formal e número de oxidação que levam às diferenças em suas respostas para os itens (a) e (b)?

8.81 As três estruturas de Lewis a seguir podem ser desenhadas para N_2O:

$$:N{\equiv}N{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{-}N{\equiv}O: \longleftrightarrow :\ddot{N}{=}N{=}\ddot{O}:$$

(a) Usando as cargas formais, qual dessas três estruturas de ressonância é mais provável de ser a mais importante? **(b)** O comprimento de ligação N—N em N_2O é 1,12 Å, um pouco maior que uma ligação N═N típica, e o comprimento de ligação N—O é 1,19 Å, um pouco mais curto do que uma ligação N═O típica. (Veja a Tabela 8.5.) Racionalize essas observações com base nas estruturas de ressonância mostradas anteriormente e em sua conclusão para o item (a).

8.82 Apesar de I_3^- ser conhecido, F_3^- não o é. Usando as estruturas de Lewis, explique por que F_3^- não se forma.

8.83 Uma importante reação para a conversão de gás natural para outros hidrocarbonetos úteis é a conversão de metano em etano.

$$2CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

Na prática, essa reação é realizada na presença de oxigênio, que converte o hidrogênio produzido em água.

$$2CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

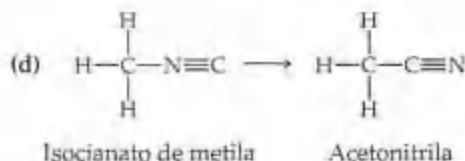
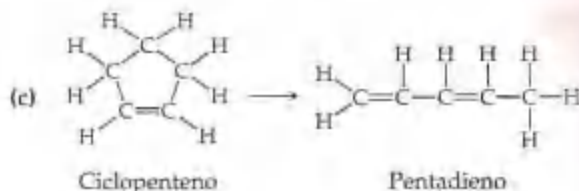
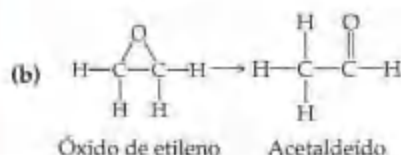
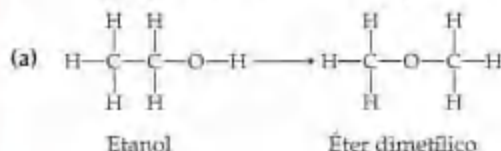
Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar o ΔH para essas duas reações. Por que a conversão do metano em etano é mais favorável quando o oxigênio é usado?

8.84 Dois compostos são isômeros se eles têm a mesma fórmula química, mas diferentes arranjos dos átomos. Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar o ΔH para cada uma das reações de isomerização na fase gasosa e indique quais isômeros têm entalpia mais baixa.

(a) Etanol ($H_3C{-}CH_2{-}O{-}H$) ⟶ Éter dimetílico ($H_3C{-}O{-}CH_3$)

(b) Óxido de etileno ⟶ Acetaldeído ($H_3C{-}CHO$)

(c) Ciclopenteno ⟶ Pentadieno ($H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$)

(d) Isocianato de metila ($H_3C{-}N{\equiv}C$) ⟶ Acetonitrila ($H_3C{-}C{\equiv}N$)

[8.85] Com referência ao quadro "A química no trabalho", sobre explosivos, **(a)** use as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia para a explosão de 1,00 g de nitroglicerina. **(b)** Escreva a equação balanceada para a decomposição de TNT. Suponha que, na explosão, TNT se decomponha em $N_2(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ e $C(g)$.

[8.86] Os comprimentos de ligação das ligações simples, duplas e triplas carbono–carbono, carbono–nitrogênio, carbono–oxigênio e nitrogênio–onitrogênio estão relacionados na Tabela 8.5. Coloque em um gráfico a entalpia de ligação *versus* o comprimento dessas ligações. O que você conclui sobre a relação entre o comprimento de ligação e a entalpia de ligação? O que você conclui sobre as forças relativas das ligações C—C, C—N, C—O e N—N?

[8.87] Use os dados da Tabela 8.5 e os seguintes dados: distância S—S no S_8 = 2,05 Å; distância S—O no SO_2 = 1,43 Å, para responder às seguintes perguntas: **(a)** Determine a distância de uma ligação simples S—N. **(b)** De outra ligação simples S—O. **(c)** Por que a distância de ligação S—O em SO_2 é consideravelmente mais curta que sua previsão para a ligação simples S—O? **(d)** Quando o enxofre elementar, S_8, é cuidadosamente oxidado, forma-se um composto, S_8O, no qual um dos átomos de enxofre no anel S_8 está ligado a um átomo de oxigênio. A distância S—O nesse composto é 1,48 Å. À luz dessa informação, escreva a estrutura de Lewis que pode responder pela distância de ligação observada. O enxofre ligado ao oxigênio nesse composto obedece à regra do octeto?

Exercícios cumulativos

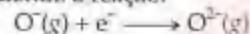
8.88 O íon Ti^{2+} é isoeletrônico com o átomo de Ca. **(a)** Existe alguma diferença nas configurações eletrônicas de Ti^{2+} e de Ca? **(b)** Com referência à Figura 6.22, comente as variações na ordem dos subníveis 4*s* e 3*d* em Ca e em Ti^{2+}. **(c)** o Ca e Ti^{2+} terão o mesmo número de elétrons desemparelhados? Explique.

[8.89] **(a)** Escreva as equações químicas usadas no cálculo da energia de rede do $SrCl_2(s)$ via ciclo de Born–Haber. **(b)** A segunda energia de ionização do $Sr(g)$ é 1.064 kJ/mol. Use esse fato com os dados no Apêndice C, na Figura 7.10, na Figura 7.11 e na Tabela 8.2 para calcular o ΔH_f° de $SrCl_2(s)$.

[8.90] A afinidade eletrônica do oxigênio é –141 kJ/mol, correspondendo à reação:

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

A energia de rede de $K_2O(s)$ é 2.238 kJ/mol. Use esses dados com os dados no Apêndice C e na Figura 7.10 para calcular a 'segunda afinidade eletrônica' do oxigênio, correspondendo à reação:

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

8.91 O composto hidrato de cloral, conhecido nas histórias de detetive como gotas imobilizantes, é composto de 14,52% de C, 1,83% de H, 64,30% de Cl e 19,35% de O em massa e tem massa molar de 165,4 g/mol. **(a)** Qual é a fórmula mínima dessa substância? **(b)** Qual é a fórmula molecular dessa substância? **(c)** Desenhe a estrutura de Lewis da molécula supondo que os átomos de Cl se ligam a um carbono através de ligações simples ao átomo e que existe uma ligação C—C e duas ligações C—O no composto.

[8.92] Tanto o acetileno (C_2H_2) quanto o nitrogênio (N_2) possuem uma ligação tripla, mas eles diferem enormemente em propriedades químicas. **(a)** Escreva as estruturas de Lewis para as duas substâncias. **(b)** Recorrendo ao índice, procure as propriedades químicas do acetileno e do nitrogênio e compare as respectivas reatividades. **(c)** Escreva equações balanceadas para a completa oxidação de N_2 para formar $N_2O_5(g)$ e do acetileno para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. **(d)** Calcule a entalpia de oxidação por mol de N_2 e C_2H_2 (a entalpia de formação do $N_2O_5(g)$ é 11,30 kJ/mol). Como esses valores comparativos se relacionam com sua resposta para o item (b)? Tanto N_2 quanto C_2H_2 possuem ligações triplas com entalpias de ligação bastante altas (Tabela 8.4). Qual aspecto da ligação química nessas moléculas ou nos produtos de oxidação parece ser o responsável pela diferença nas reatividades químicas?

8.93 A azida de bário é composta de 62,04% de Ba e 37,96% de N. Cada íon azida tem uma carga líquida de 1–. **(a)** Determine a fórmula química do íon azida. **(b)** Escreva três estruturas de ressonância para o íon azida. **(c)** Qual estrutura é a mais importante? **(d)** Faça uma previsão dos comprimentos de ligação no íon azida.

[8.94] Sob condições especiais, o enxofre reage com amônia líquida anidra para formar um composto binário de enxofre e nitrogênio. O composto encontrado consiste em 69,6% de S e 30,4% de N. Medidas de sua massa molecular fornecem 184,3 g/mol. O composto ocasionalmente detona ao ser batido ou quando aquecido rapidamente. Os átomos de enxofre e de nitrogênio na molécula estão unidos em um anel. Todas as ligações no anel têm o mesmo tamanho. **(a)** Calcule as fórmulas mínima e molecular para a substância. **(b)** Escreva as estruturas de Lewis para a molécula com base nas informações dadas. (*Dica*: você deve encontrar um número relativamente pequeno de estruturas de Lewis dominantes.) **(c)** Determine as distâncias de ligação entre os átomos no anel. (*Observe*: a distância S—S no anel $S_8(g)$ é 2,05 Å.) **(d)** Estima-se que a entalpia de formação do composto seja 480 kJ/ mol^{-1}. O ΔH_f° do S(g) é 222,8 kJ/ mol^1. Estime a entalpia média de ligação no composto.

8.95 Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4), as afinidades eletrônicas e as energias de ionização do hidrogênio (1.312 kJ/mol) para estimar o ΔH para as seguintes reações de ionização em fase gasosa:

(a) $HF(g) \longrightarrow H^+(g) + F^-(g)$
(b) $HCl(g) \longrightarrow H^+(g) + Cl^-(g)$
(c) $HBr(g) \longrightarrow H^+(g) + Br^-(g)$

[8.96] Considere o benzeno (C_6H_6) na fase gasosa. **(a)** Escreva a reação para a quebra de todas as ligações no $C_6H_6(g)$ e use os dados do Apêndice C para determinar a variação de entalpia para essa reação. **(b)** Escreva uma reação que corresponda à quebra de todas as ligações carbono–carbono em $C_6H_6(g)$. **(c)** Combinando suas respostas para com as dos itens (a) e (b) e usando a entalpia média de ligação para C—H da Tabela 8.4, calcule a entalpia para as ligações carbono–carbono no $C_6H_6(g)$. **(d)** Comente como sua resposta do item (c) compara-se com os valores para as ligações simples C—C e ligações C═C na Tabela 8.4.

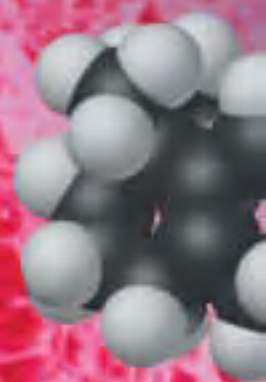
8.97 As entalpias médias de ligação são geralmente definidas para moléculas na fase gasosa. Muitas substâncias são líquidas em seu estado fundamental. (Seção 5.7) Usando as informações apropriadas de termoquímica do Apêndice C, calcule as entalpias médias de ligação no estado líquido para as seguintes ligações e compare esses valores com os da fase gasosa dados na Tabela 8.4: **(a)** Br — Br, em $Br_2(l)$; **(b)** C—Cl, em $CCl_4(l)$; **(c)** O—O, em $H_2O_2(l)$ (suponha que a entalpia de ligação de O—H seja a mesma da fase gasosa). **(d)** O que você pode concluir sobre o processo de quebra de ligações nos líquidos quando comparado à fase gasosa? Explique a diferença nos valores de ΔH entre as duas fases.

8.98 A reação do índio com o enxofre leva a três compostos binários diferentes (de dois elementos), que supomos ser puramente compostos iônicos. Os três compostos têm as seguintes propriedades:

Composto	% em massa	Ponto de fusão (°C)
A	87,7	653
B	78,2	692
C	70,5	1.050

(a) Determine as fórmulas empíricas dos compostos A, B e C. **(b)** Dê o estado de oxidação de In em cada um dos três compostos. **(c)** Escreva a configuração eletrônica para o íon In em cada um dos três compostos. Alguma dessas configurações corresponde à configuração de gás nobre? **(d)** Em qual composto se espera que o raio iônico de In seja menor? Explique. **(e)** O ponto de fusão de compostos iônicos geralmente está em correlação com a energia de rede. Explique as tendências nos pontos de fusão dos compostos A, B e C nestes termos.

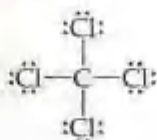
Capítulo 9

Geometria Molecular e Teorias de Ligação

MODELO 3-D
Tetracloreto de carbono

ANIMAÇÃO
RPENV

9.1 Formas espaciais moleculares

No Capítulo 8 usamos as estruturas de Lewis para explicar as fórmulas dos compostos covalentes. (Seção 8.5) As estruturas de Lewis, entretanto, não indicam as formas espaciais das moléculas; elas simplesmente mostram o número e os tipos de ligações entre os átomos. Por exemplo, a estrutura de Lewis do CCl_4 nos diz apenas que quatro átomos de Cl estão ligados ao átomo de C central:

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}-\overset{\overset{:\ddot{Cl}:}{|}}{\underset{\underset{:\underset{..}{Cl}:}{|}}{C}}-\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

A estrutura de Lewis é desenhada com os átomos no mesmo plano. Entretanto, na Figura 9.1, a disposição tridimensional real dos átomos mostra os átomos de Cl nos vértices de um *tetraedro*, um objeto geométrico com quatro vértices e quatro faces, cada uma das quais é um triângulo eqüilátero.

(a)

(b)

(c)

Figura 9.1 (a) Um tetraedro é um objeto com quatro vértices. Cada face é um triângulo eqüilátero. (b) A geometria da molécula do CCl_4. Cada ligação C — Cl na molécula aponta em direção ao vértice de um tetraedro. Todas as ligações C — Cl têm o mesmo comprimento e todos os ângulos de ligação Cl — C — Cl são iguais. Esse tipo de desenho do CCl_4 é chamado modelo de palito e bola. (c) Uma representação do CCl_4, chamada modelo de preenchimento do espaço. Ela mostra os tamanhos relativos dos átomos, mas a

A forma espacial como um todo de uma molécula é determinada por seus **ângulos de ligação**, formados pelas linhas que unem os núcleos dos átomos na molécula. Os ângulos de ligação, junto com os comprimentos de ligação (Seção 8.8), definem de maneira exata a forma espacial e o tamanho da molécula. No CCl_4 os ângulos de ligação são definidos movendo-se ao longo de uma ligação de um Cl com C e ao longo de outra ligação com outro Cl. Os seis ângulos Cl — C — Cl têm o mesmo valor (109,5°, característico de um tetraedro). Além disso, as quatro ligações C — Cl têm o mesmo comprimento (1,78 Å). Portanto, a forma espacial e o tamanho do CCl_4 são completamente bem entendidos quando se diz que a molécula é tetraédrica com ligações de 1,78 Å de comprimento.

Na abordagem das formas espaciais de moléculas começaremos com moléculas (e íons) que, como o CCl_4, têm um único átomo central ligado a dois ou mais átomos do mesmo tipo. Tais moléculas estão de acordo com a fórmula geral AB_n, na qual o átomo central A está ligado a n átomos B. Tanto CO_2 quanto H_2O são moléculas do tipo AB_2, por exemplo, enquanto SO_3 e NH_3 são moléculas do tipo AB_3, e assim por diante.

As possíveis formas espaciais de moléculas do tipo AB_n dependem do valor de n. Para determinado valor de n, apenas algumas formas espaciais gerais são observadas. As encontradas mais comumente para moléculas dos tipos AB_2 e AB_3 estão mostradas na Figura 9.2. Portanto, uma molécula do tipo AB_2 deve ser linear (ângulo de ligação = 180°) ou angular (ângulo de ligação ≠ 180°). Por exemplo, CO_2 é linear e SO_2, angular. Para moléculas do tipo AB_3, as duas formas espaciais mais comuns colocam os átomos de B nos vértices de um triângulo eqüilátero. Se o átomo A se localiza acima do plano dos átomos B, a forma espacial é chamada *piramidal trigonal* (pirâmide com um triângulo eqüilátero em sua base). Por exemplo em SO_3 é trigonal plana e NF_3 é piramidal trigonal. Algumas moléculas do tipo AB_3, como o ClF_3, exibem a forma espacial menos comum em T, mostrada na Figura 9.2.

A forma espacial de qualquer molécula do tipo AB_n em particular pode geralmente ser derivada de uma das cinco estruturas geométricas básicas mostradas na Figura 9.3. Começando com um tetraedro, por exemplo, podemos remover átomos sucessivamente dos vértices, como mostrado na Figura 9.4. Quando um átomo é removido de um vértice do tetraedro, o fragmento restante tem geometria piramidal trigonal como a encontrada para NF_3. Quando dois átomos são removidos, resulta em uma geometria angular.

Por que tantas moléculas do tipo AB_n têm formas espaciais relacionadas às estruturas básicas na Figura 9.3? Podemos prever essas formas espaciais? Quando A é um elemento representativo, um dos elementos do bloco *p* da

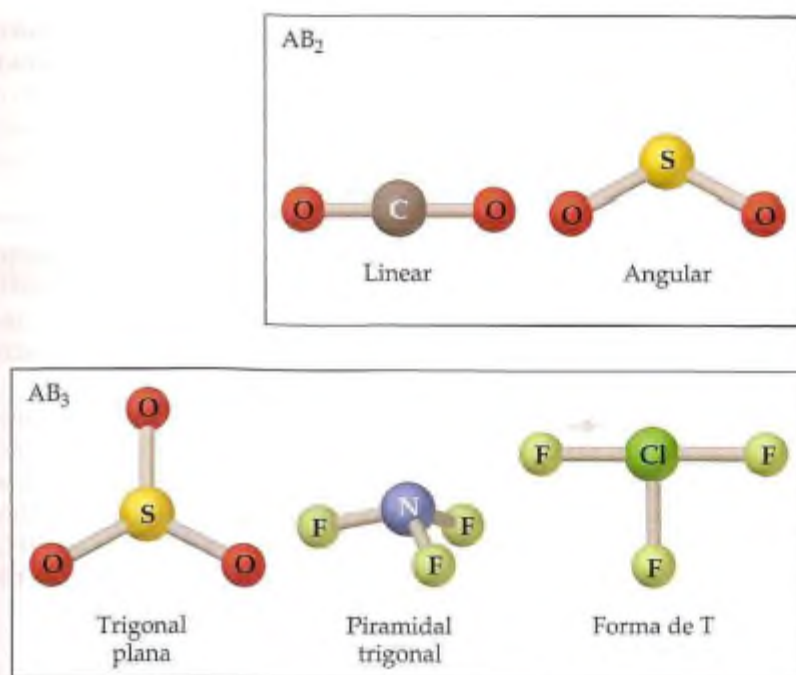



Figura 9.2 As formas espaciais de algumas moléculas simples do tipo AB_2 e AB_3.

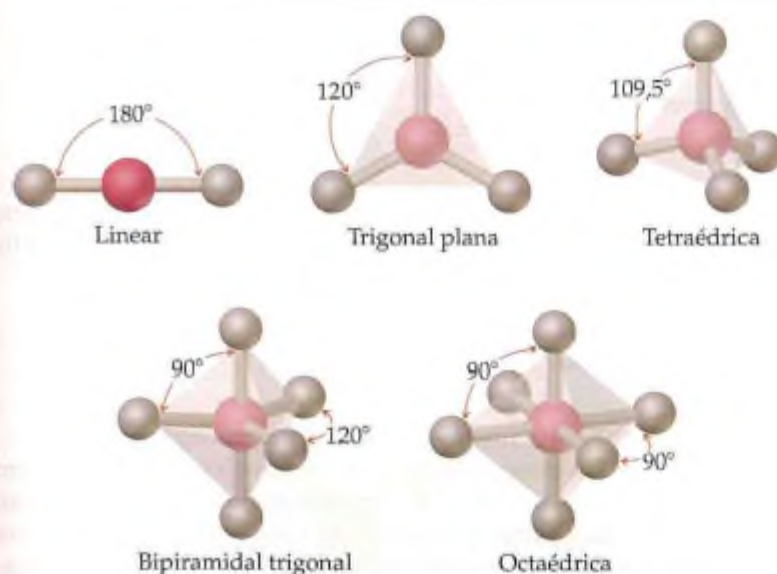



Figura 9.3 Cinco geometrias fundamentais nas quais as formas espaciais de moléculas do tipo AB_n são baseadas.

Figura 9.4 Formas espaciais adicionais que podem ser obtidas removendo-se átomos dos vértices das geometrias básicas mostradas na Figura 9.3. Neste exemplo, começamos com um tetraedro e removemos sucessivamente os vértices, produzindo primeiro uma geometria piramidal trigonal e a seguir uma angular, cada uma com ângulos ideais de 109,5°. As formas espaciais moleculares têm sentido apenas quando existem no mínimo três átomos. Se existem apenas dois, eles devem estar arranjados próximos um do outro e não existe um nome específico para descrever a molécula.

tabela periódica, podemos responder a essas perguntas usando o **modelo da repulsão do par de elétrons no nível de valência (RPENV)**. Apesar de o nome ser muito extenso, o modelo é bastante simples e pode servir para fazer suposições úteis, como veremos na Seção 9.2.

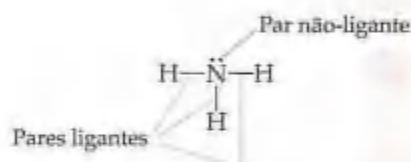
9.2 O modelo RPENV

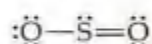
Imagine amarrar juntos dois balões idênticos pelos seus bicos. Como mostrado na Figura 9.5(a), os balões orientam-se naturalmente apontando para longe um do outro, isto é, eles tentam se afastar um da frente do outro tanto quanto possível. Se adicionarmos um terceiro balão, os balões se orientarão em direção aos vértices de um triângulo eqüilátero, como mostrado na Figura 9.5(b). Se adicionarmos um quarto balão, eles adotarão forma espacial tetraédrica (Figura 9.5(c)). Conseqüentemente, existe uma geometria ideal para cada número de balões.

De certa forma os elétrons nas moléculas comportam-se como os balões na Figura 9.5. Vimos que uma única ligação covalente é formada entre dois átomos quando um par de elétrons ocupa o espaço entre eles. (Seção 8.3) Um **par ligante** de elétrons, portanto, define uma região no espaço, na qual é mais provável que os elétrons sejam encontrados. Chamaremos tais regiões de **domínio de elétron**. Igualmente, um **par não-ligante** (ou *par solitário*) de elétrons define um domínio de elétron localizado em certo átomo. Por exemplo, a estrutura de Lewis de NH_3 tem um total de quatro domínios de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio central (três pares ligantes e um não-ligante):

Par não-ligante

H—N̈—H
|
H

Pares ligantes

Cada ligação múltipla em uma molécula também constitui um domínio único de elétron. Portanto, a seguinte estrutura de ressonância para SO_2 tem três domínios de elétrons ao redor do átomo de enxofre central (uma ligação simples, uma ligação dupla e um par de elétrons não-ligante):

:Ö—S̈=Ö

Em geral um domínio de elétron consiste em um par não-ligante, uma ligação simples ou uma ligação múltipla.

Uma vez que os domínios de elétrons são carregados negativamente, eles se repelem. Conseqüentemente, como os balões na Figura 9.5, os domínios de elétrons tentam ficar fora do caminho do outro. *A melhor disposição de determinado número de domínios de elétrons é a que minimiza as repulsões entre eles.* Essa simples idéia é a base do modelo RPENV. De fato, a analogia entre os domínios de elétrons e os balões é tão próxima que as mesmas geometrias preferenciais são encontradas em ambos os casos. Assim, como os balões na Figura 9.5, dois domínios de elétrons são

(a) (b) (c)

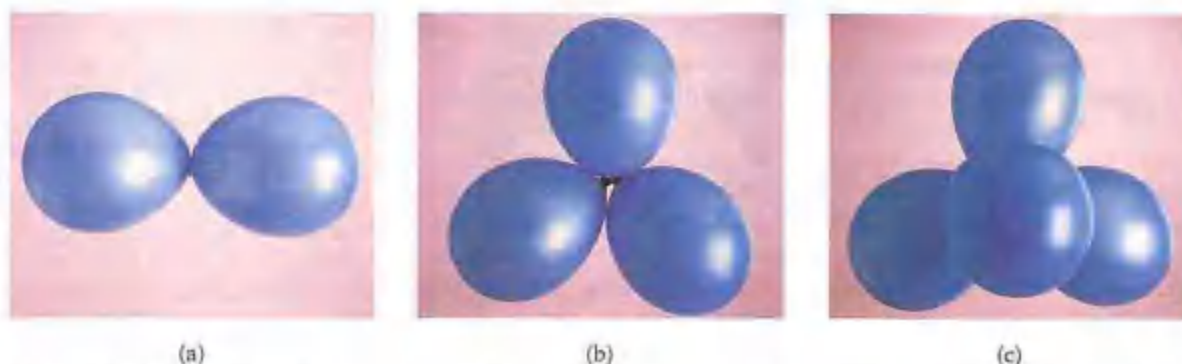
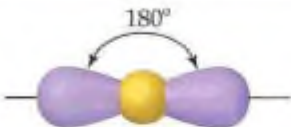
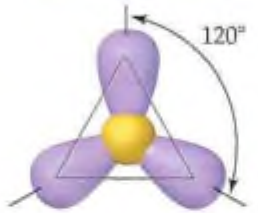
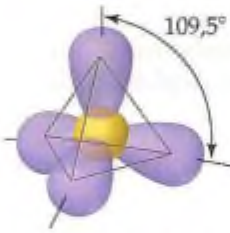
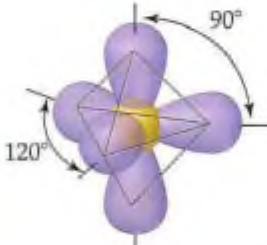
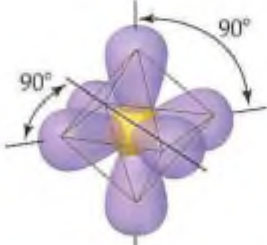



Figura 9.5 Os balões amarrados juntos pelos seus bicos adotam naturalmente seus arranjos de mais baixa energia. (a) Dois balões adotam um arranjo linear. (b) Três balões adotam um arranjo trigonal plano. (c) Quatro balões adotam um arranjo tetraédrico.

distribuídos *linearmente*; três, de modo *trigonal plano*, e quatro são distribuídos *tetraedricamente*. Essas quatro distribuições, com aquelas para cinco domínios de elétrons (*bipiramidal trigonal*), e seis domínios de elétrons (*octaédrica*), estão resumidas na Tabela 9.1. Se você comparar os arranjos geométricos da Tabela 9.1 com os da Figura 9.3, verá que eles são os mesmos. *As diferentes formas espaciais das moléculas ou íons do tipo AB_n dependem dos domínios de elétrons rodeando o átomo central A.*

TABELA 9.1 Arranjos em função do número de domínios de elétrons

Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
2	180°	Linear	180°
3	120°	Trigonal plano	120°
4	109,5°	Tetraédrico	109,5°
5	90° 120°	Bipiramidal trigonal	120° 90°
6	90° 90°	Octaédrico	90°

MODELO 3-D
RPENV — Configurações básicas moleculares

A molécula de NH_3 tem quatro domínios de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio. As repulsões entre os quatro domínios de elétrons são minimizadas quando os domínios apontam em direção aos vértices de um tetraedro (Tabela 9.1). Entretanto, um desses domínios é relativo a um par de elétrons não-ligantes. *A forma espacial molecular descreve a distribuição dos átomos, não a distribuição dos domínios de elétrons.* Com isso a estrutura molecular do NH_3 é piramidal trigonal, como mostrado na Figura 9.6. Entretanto, é a distribuição tetraédrica dos quatro domínios de elétrons que nos leva a determinar a geometria molecular piramidal trigonal.

NH_3 ⟹ H—N̈—H (com H abaixo) ⟹ Arranjo ⟹ Geometria molecular

Estrutura de Lewis — Arranjo (tetraédrico) — Geometria molecular (piramidal trigonal)

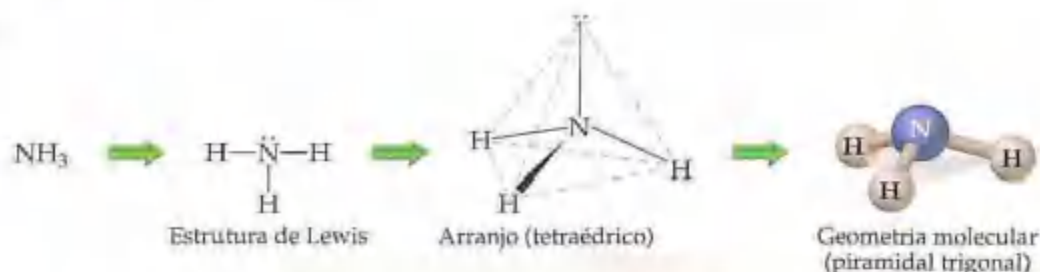



Figura 9.6 A geometria molecular do NH_3 é prevista primeiro ao se desenhar a estrutura de Lewis; usa-se a seguir o modelo RPENV para determinar o arranjo e, finalmente, focamos nos átomos propriamente ditos para descrever a geometria molecular.

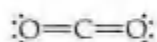
A distribuição dos domínios de elétrons ao redor do átomo central de uma molécula ou íon do tipo AB_n é chamada **arranjo**. A **geometria molecular** é a distribuição dos átomos no espaço. No modelo RPENV, determinamos a geometria molecular de uma molécula ou íon a partir de seu arranjo.

Para determinar as formas espaciais das moléculas com o modelo RPENV, usamos os seguintes passos:

1. Desenhe a *estrutura de Lewis* da molécula ou íon e conte o número total de domínios de elétrons ao redor do átomo central. Cada par de elétrons não-ligante, cada ligação simples, cada ligação dupla e cada ligação tripla são contados como um domínio de elétron.
2. Determine o *arranjo* organizando o número total de domínios de elétrons de tal forma que as repulsões entre eles seja minimizada, como mostrado na Tabela 9.1.
3. Use a distribuição dos átomos ligados para determinar a *geometria molecular*.

A Figura 9.6 mostra como esses passos são aplicados para determinar a geometria da molécula de NH_3. Uma vez que a estrutura piramidal trigonal é baseada em um tetraedro, os *ângulos de ligação ideais* são 109,5°. Como veremos em breve, os ângulos de ligação desviam dos ângulos ideais quando os átomos circundantes e os domínios de elétrons não são idênticos.

Vamos aplicar esses passos para determinar a forma espacial da molécula de CO_2. Primeiro desenhamos a respectiva estrutura de Lewis, que revela dois domínios de elétrons (duas ligações duplas) ao redor do átomo de carbono central:

:Ö=C=Ö:

Dois domínios de elétrons se distribuirão para dar um arranjo linear (Tabela 9.1). Como nenhum domínio é um par de elétrons não-ligantes, a geometria molecular também é linear e o ângulo O — C — O é de 180°.

A Tabela 9.2 resume as possíveis geometrias moleculares quando uma molécula do tipo AB_n tem quatro ou menos domínios de elétrons ao redor de A. Essas geometrias são importantes porque incluem as formas espaciais mais comuns encontradas para moléculas e íons que obedecem à regra do octeto.

COMO FAZER 9.1

Use o modelo RPENV para determinar as geometrias moleculares de **(a)** O_3; **(b)** $SnCl_3^-$.

Solução

Análise: dadas as fórmulas moleculares de uma molécula e de um íon poliatômico, ambas de acordo com a fórmula geral AB_n e ambas tendo um átomo central do bloco *p* da tabela periódica.

Planejamento: para determinar as geometrias moleculares dessas espécies, primeiro desenhamos suas estruturas de Lewis e, a seguir, contamos o número de domínios de elétrons ao redor do átomo central. O número de domínios de elétrons fornece o arranjo para a obtenção da geometria molecular a partir da distribuição dos domínios ligantes.

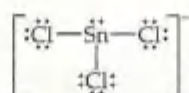
Resolução: (a) Podemos desenhar duas estruturas de ressonância para O_3:

:Ö—Ö=Ö ⟷ Ö=Ö—Ö:

Por causa da ressonância, as ligações entre o átomo de O central e os átomos de oxigênio externos têm comprimentos iguais. Em ambas as estruturas de ressonância o átomo de O central está ligado a dois átomos de O externos e tem um par não-ligante. Conseqüentemente, existem três domínios de elétrons ao redor do átomo de O central. (Lembre-se de que uma ligação dupla conta como um único domínio de elétron.) Para três domínios de elétrons, a distribuição é trigonal plana (Tabela 9.1). Dois dos domínios são ligantes e um é não-ligante, logo a molécula tem forma espacial angular com o ângulo de ligação ideal de 120°:

Desse forma, quando uma molécula exibe ressonância, qualquer uma das estruturas de ressonância pode ser usada para determinar a geometria.

(b) A estrutura de Lewis para o íon $SnCl_3^-$ é

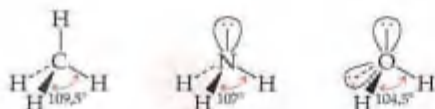
$$\left[:\ddot{Cl}-\ddot{Sn}-\ddot{Cl}:\;\; | \;\; :\ddot{Cl}:\right]^-$$

O átomo de Sn central está ligado a três átomos de Cl e tem um par não-ligante. Conseqüentemente, o átomo de Sn tem quatro domínios de elétrons ao redor dele. O arranjo resultante é tetraédrico (Tabela 9.1), com um dos vértices ocupados por um par de elétrons não-ligante. Portanto, a geometria molecular é piramidal trigonal:

PRATIQUE

Determine arranjo e geometria molecular para **(a)** $SeCl_2$; **(b)** CO_3^{2-}.

Respostas: **(a)** tetraédrico, angular; **(b)** trigonal plano, trigonal plano.

O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação

Podemos refinar o modelo RPENV para determinar e explicar pequenas distorções, em algumas moléculas, das geometrias ideais resumidas na Tabela 9.2. Por exemplo, considere o metano (CH_4), a amônia (NH_3) e a água (H_2O). As três têm arranjos tetraédricos, porém os respectivos ângulos de ligação diferem ligeiramente:

Observe que os ângulos de ligação diminuem à medida que o número de pares de elétrons não-ligantes aumenta. Um par de elétrons ligante é atraído por ambos os núcleos dos átomos ligados. Em contrapartida, um par não-ligante é atraído basicamente por um único núcleo. Uma vez que um par não-ligante sofre menos atração nuclear, seus domínios de elétrons estão mais espalhados no espaço do que o de um par ligante, como mostrado na Figura 9.7. Como resultado, *os domínios de elétrons para pares não-ligantes exercem forças repulsivas maiores nos domínios de elétrons adjacentes e, portanto, tendem a comprimir os ângulos de ligação*. Usando a analogia na Figura 9.5, podemos visualizar os domínios para pares de elétron não-ligantes como representado por balões ligeiramente maiores e mais cheios que aqueles para os pares ligantes.

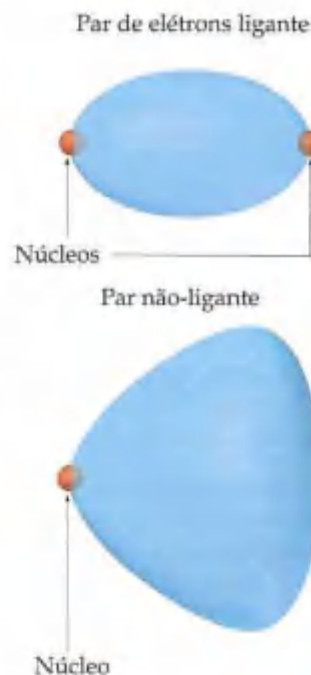
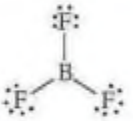
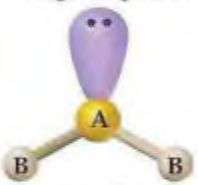
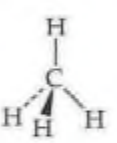
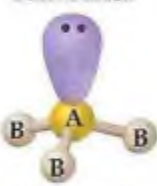
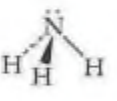
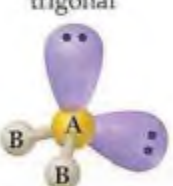
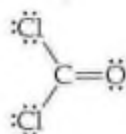



Figura 9.7 'Tamanhos' relativos dos pares de elétrons ligante e não-ligante.

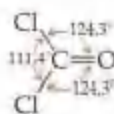
TABELA 9.2 Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

Número de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
2	Linear	2	0	Linear	$\ddot{O}=C=\ddot{O}$
3	Trigonal plano	3	0	Trigonal plana	BF_3
		2	1	Angular	$[NO_2]^-$
4	Tetraédrico	4	0	Tetraédrica	CH_4
		3	1	Piramidal trigonal	NH_3
		2	2	Angular	H_2O

Ligações múltiplas contêm maior densidade de carga eletrônica que ligações simples, de forma que ligações múltiplas também representam domínios de elétrons maiores ('balões mais cheios). Considere a estrutura de Lewis do *fosgênio*, Cl_2CO:

$$Cl_2C=\ddot{O}$$

Como o átomo de carbono central está rodeado por três domínios de elétrons, poderíamos esperar uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de 120°. Entretanto, a dupla ligação parece atuar muito mais como

um par de elétrons não-ligante, reduzindo o ângulo de ligação Cl — C — Cl em relação ao ângulo ideal de 120° para um ângulo real de 111°, como mostrado a seguir.

Cl ← 124,3°
111,4° C═O
Cl ← 124,3°

Em geral, *os domínios de elétrons para ligações múltiplas exercem força repulsiva maior nos domínios de elétrons que as ligações simples.*

Moléculas com níveis de valência expandidos

A abordagem do modelo RPENV até aqui envolveu moléculas com não mais de um octeto de elétrons ao redor do átomo central. Lembre-se, entretanto, de que, quando o átomo central de uma molécula é do terceiro período e seguintes da tabela periódica, ele pode ter mais de quatro pares de elétrons a seu redor. (Seção 8.7) As moléculas com cinco ou seis domínios de elétrons ao redor do átomo central exibem variedade de geometrias moleculares baseadas na *bipirâmide trigonal* (cinco domínios de elétrons) ou na *octaédrica* (seis domínios de elétrons), como mostrado na Tabela 9.3.

O arranjo mais estável para cinco domínios de elétrons é a bipirâmide trigonal (duas pirâmides trigonais compartilhando a base). Diferentemente dos arranjos que temos visto até aqui, os domínios de elétrons em uma bipirâmide trigonal podem apontar em direção a dois tipos distintos de posições. Duas posições são chamadas *posições axiais*, e as três posições restantes são chamadas *posições equatoriais* (Figura 9.8). Quando apontando em direção a uma posição axial, o domínio de elétron está situado a 90° das três posições equatoriais. Em posição equatorial, um domínio de elétron está situado a 120° das outras duas posições equatoriais e a 90° das duas posições axiais.

Figura 9.8 Arranjo bipiramidal trigonal de cinco domínios de elétrons ao redor de um átomo central. Os três domínios de elétrons *equatoriais* definem um triângulo eqüilátero. Os dois domínios *axiais* localizam-se acima e abaixo do plano do triângulo. Se uma molécula tem domínios de elétrons não ligantes, eles ocuparão as posições equatoriais.

Suponha que uma molécula tenha cinco domínios de elétrons, um ou mais dos quais se origina de um par não-ligante. O domínio de elétron do par não-ligante ocupará posição axial ou equatorial? Para responder a essa pergunta, devemos determinar qual localização minimiza as repulsões entre os domínios de elétrons. As repulsões entre eles são muito maiores quando estes estão situados a 90° um dos outros do que quando estão a 120°. Um domínio equatorial está a 90° de apenas dois outros domínios (os dois domínios equatoriais). Dessa forma, um domínio equatorial sofre menos repulsão que um domínio axial. Como os domínios dos pares não-ligantes exercem maiores repulsões que os de pares ligantes, eles sempre ocuparão as posições equatoriais em uma bipirâmide trigonal.

O arranjo mais estável para seis domínios de elétrons é o *octaedro*. Como mostrado na Figura 9.9, um octaedro é um poliedro com seis vértices e oito faces, cada uma das quais é um triângulo eqüilátero. Se um átomo tem seis domínios de elétrons ao redor dele, esse átomo pode ser visualizado como se estivesse no centro do octaedro com os domínios de elétrons apontando em direção aos seis vértices. Os ângulos de ligação em um octaedro são de 90°, e os seis vértices são equivalentes. Portanto, se um átomo tem cinco domínios de elétrons ligantes e um domínio não-ligante, podemos colocar o domínio não-ligante apontando em direção a qualquer um dos seis vértices do octaedro. O resultado é sempre uma geometria molecular piramidal quadrática. Entretanto, quando existem dois domínios de elétrons não-ligantes, suas repulsões são minimizadas quando eles estão apontando para vértices opostos do octaedro produzindo uma geometria quadrática plana, como mostrada na Tabela 9.3.

Figura 9.9 Um octaedro é um objeto com oito faces e seis vértices. Cada face é um triângulo eqüilátero.

TABELA 9.3 Arranjos e formas espaciais para moléculas com cinco e seis domínios de elétrons ao redor do átomo central

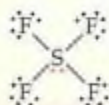
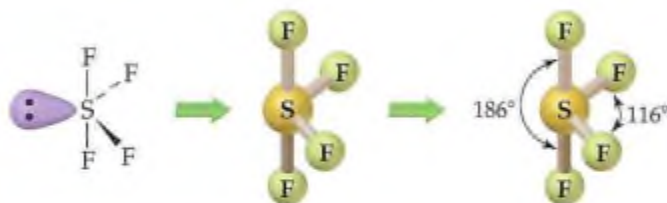
Total de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
5	Bipiramidal trigonal	5	0	Bipiramidal trigonal	PCl_5
		4	1	Gangorra	SF_4
		3	2	Em 'T'	ClF_3
		2	3	Linear	XeF_2
6	Octaédrico	6	0	Octaédrica	SF_6
		5	1	Piramidal quadrada	BrF_5
		4	2	Quadrática plana	XeF_4

COMO FAZER 9.2

Use o modelo RPENV para determinar a geometria molecular de **(a)** SF_4; **(b)** IF_5.

Solução

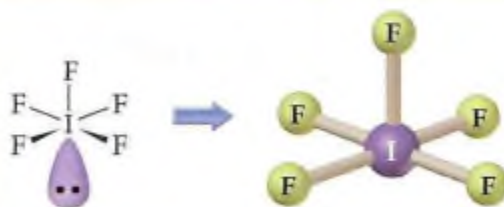
Análise e Planejamento: as moléculas são do tipo AB_n, com um átomo central do bloco *p* da tabela periódica. Portanto, podemos determinar as respectivas estruturas começando pelas estruturas de Lewis e usando o modelo RPENV.

Resolução: (a) A estrutura de Lewis para o SF_4 é:

O enxofre tem cinco domínios de elétrons ao seu redor: quatro de ligações S — F e um de par não-ligante. Cada domínio aponta em direção aos vértices de uma bipirâmide trigonal. O domínio de um par não-ligante apontará em direção a uma posição equatorial. As quatro ligações apontarão em direção às quatro posições restantes, resultando em uma geometria molecular descrita na forma de gangorra:

Comentário: a estrutura observada experimentalmente é mostrada acima à direita e podemos inferir que o domínio de elétrons não-ligante ocupa posição equatorial, como previsto. As ligações S — F axiais e equatoriais são ligeiramente afastadas do domínio não-ligante, sugerindo que os domínios ligantes são 'empurrados' pelo outro domínio, que é maior e tem maior repulsão.

(b) A estrutura de Lewis do IF_5 é:

(Existem três pares solitários em cada um dos átomos de F, mas eles não são mostrados.)

O iodo tem total de seis domínios de elétrons ao redor dele, um dos quais é de um par não-ligante. O arranjo é conseqüentemente octaédrico, com uma posição ocupada pelo par de elétrons não-ligante.

A geometria molecular resultante é, portanto, *piramidal quadrática* (Tabela 9.3):

Comentário: como o domínio para o par não-ligante é maior que os outros domínios, os quatro átomos de F na base da pirâmide estão ligeiramente levantados em direção ao átomo de F, no topo dela. Experimentalmente, encontrou-se que o ângulo entre os átomos de F da base e o do topo é 82°, menor que o ângulo ideal de 90° de um octaedro.

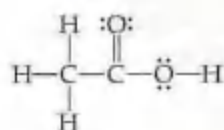
PRATIQUE

Determine o arranjo e a geometria molecular de **(a)** ClF_3; **(b)** ICl_4^-.

Respostas: **(a)** bipiramidal trigonal, em forma de 'T'; **(b)** octaédrico; quadrático plano.

Formas espaciais de moléculas maiores

Apesar de termos considerado até aqui moléculas e íons cujas estruturas contêm apenas um único átomo central, o modelo RPENV pode ser estendido para moléculas mais complexas. Considere a molécula de ácido acético, cuja estrutura de Lewis é:

```
    H  :O:
    |   ||
H — C — C — Ö — H
    |
    H
```

O ácido acético tem três átomos mais internos, a saber, o átomo de C mais à esquerda, o átomo de C central e o átomo de O mais à direita. Podemos usar o modelo RPENV para determinar a geometria ao redor de cada um desses átomos individualmente:

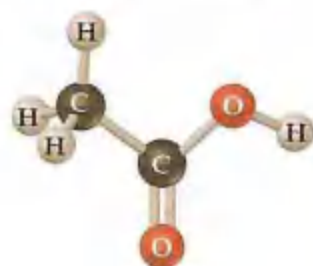



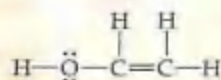
Figura 9.10 Representações de bola e palito (acima) e preenchimento de espaço (abaixo) para o ácido acético, $HC_2H_3O_2$.

	H—C(H)(H)—	—C(=:O:)—	—Ö—H
Número de domínios de elétrons	4	3	4
Arranjo	Tetraédrico	Trigonal plano	Tetraédrico
Ângulos previstos	109,5°	120°	109,5°

O carbono mais à esquerda tem quatro domínios de elétrons (todos de pares ligantes), logo a geometria ao redor dele é tetraédrica. O átomo de C central tem três domínios de elétrons (contando a dupla ligação como um domínio). Portanto, a geometria ao redor dele é trigonal plana. O átomo de O tem quatro domínios de elétrons (dois de pares ligantes e dois de pares não-ligantes), assim o arranjo é tetraédrico e a geometria molecular ao redor do O, angular. Espera-se que os ângulos de ligação ao redor do átomo de C central e do átomo de O sofram pequenos desvios em relação aos valores ideais de 120° e de 109,5°, devido à demanda espacial das ligações múltiplas e dos pares de elétrons não-ligantes. A estrutura da molécula do ácido acético é mostrada na Figura 9.10.

COMO FAZER 9.3

Colírios para olhos secos usualmente contêm um polímero solúvel em água chamado *poli(álcool vinílico)*, baseado na molécula orgânica instável chamada *álcool vinílico*:

```
        H   H
        |   |
H — Ö — C = C — H
```

Determine valores aproximados para os ângulos de ligação H — O — C e O — C — C no álcool vinílico.

Solução

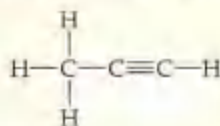
Análise e Planejamento: para determinar um ângulo de ligação específico, consideramos o átomo do meio do ângulo e determinamos o número de domínios de elétrons ao redor dele. O ângulo ideal corresponde ao arranjo ao redor do átomo. O ângulo será comprimido até certo grau pelos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas.

Resolução: para o ângulo de ligação H — O — C, existem quatro domínios de elétrons ao redor do átomo de oxigênio do meio (dois ligantes e dois não-ligantes). O arranjo ao redor do O é conseqüentemente tetraédrico, que fornece um ângulo ideal de 109,5°. O ângulo H — O — C será um pouco comprimido pelos pares não-ligantes, logo esperamos que esse ângulo seja ligeiramente menor que 109,5°.

Para determinar o ângulo de ligação O — C — C, devemos examinar o átomo de C mais à esquerda, que é o átomo central para esse ângulo. Existem três átomos ligados a esse átomo de C e nenhum par não-ligante; logo, ele tem três domínios de elétrons ao seu redor. O arranjo previsto é trigonal plano, resultando em um ângulo ideal de 120°. Entretanto, por causa do maior tamanho do domínio C ═ C, o ângulo de ligação O — C — C deverá ser ligeiramente maior que 120°.

PRATIQUE

Faça a determinação dos ângulos de ligação H — C — H e C — C — C na seguinte molécula, chamada *propileno*:

```
    H
    |
H—C—C≡C—H
    |
    H
```

Respostas: 109,5°, 180°.

9.3 Forma espacial molecular e polaridade molecular

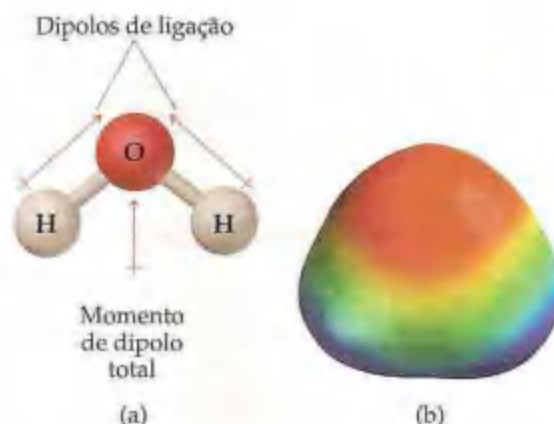
Figura 9.11 (a) O momento de dipolo total de uma molécula é a soma dos seus dipolos de ligação. No CO_2 os dipolos de ligação possuem módulos iguais, porém os sentidos são contrários. O momento de dipolo total é zero, conseqüentemente tornando a molécula apolar. (b) O modelo de densidade eletrônica mostra que as regiões de densidade eletrônica mais alta estão nos lados externos da molécula, enquanto a região de mais baixa densidade eletrônica está no centro.

Agora temos uma noção mais clara das formas espaciais que as moléculas adotam e por que elas as adotam. Usaremos o resto deste capítulo para olhar mais atentamente as maneiras pelas quais os elétrons são compartilhados para formar as ligações entre átomos nas moléculas. Começaremos retornando a um tópico que foi discutido primeiro na Seção 8.4, a saber, *polaridade da ligação e momentos de dipolo*. Lembre-se de que a polaridade da ligação é uma medida de quão igualmente os elétrons em certa ligação são compartilhados entre os dois átomos da ligação: à medida que a diferença na eletronegatividade entre os dois átomos aumenta, aumenta também a polaridade. (Seção 8.4) Vimos que o momento de dipolo de uma molécula diatômica é uma medida quantitativa da separação de carga na molécula. A separação de carga nas moléculas tem efeito significativo nas propriedades físicas e químicas. Veremos no Capítulo 11, por exemplo, como a polaridade molecular afeta os pontos de ebulição e outras propriedades físicas.

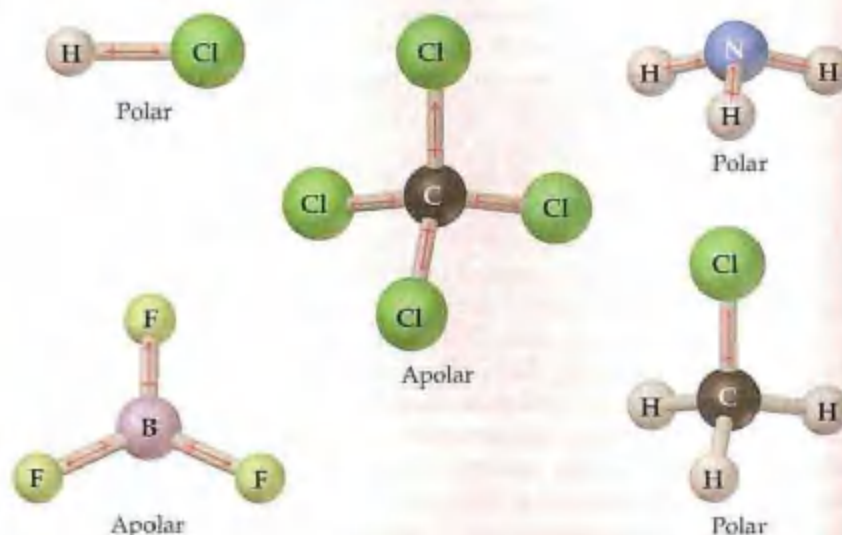
Para uma molécula com mais dois átomos, *o momento de dipolo depende tanto das polaridades das ligações individuais quanto da geometria da molécula*. Para cada ligação na molécula, podemos considerar o **dipolo de ligação**, que é o momento de dipolo relativo apenas a dois átomos naquela ligação. Considere a molécula linear de CO_2, por exemplo. Como mostrado na Figura 9.11, cada ligação C ═ O é polar e, porque as ligações C ═ O são idênticas, os dipolos de ligação também o são em magnitude. O modelo de densidade eletrônica, além disso, mostra as regiões de alta densidade nas laterais da molécula, nos átomos de oxigênio, e de baixas densidades no centro, no átomo de carbono.

Os dipolos de ligação e os momentos de dipolo são grandezas *vetoriais*; isto é, eles possuem módulo, direção e sentido. O dipolo *total* de uma molécula poliatômica é a soma de seus dipolos de ligação. O módulo, a direção e o sentido dos dipolos de ligação devem ser considerados quando esses vetores são somados. Os *dois* dipolos de ligação no CO_2, apesar de serem vetores com a mesma direção e com módulos iguais, possuem sentidos opostos. Somá-los é o mesmo que somar dois números com módulos iguais, mas opostos em sinais, como 100 + (–100): os dipolos de ligação, como os números, 'cancelam-se'. Conseqüentemente, o dipolo total do CO_2 é zero, ainda que as ligações sejam polares. Assim, a geometria da molécula impõe que o momento de dipolo total seja zero, fazendo com que CO_2 seja uma molécula *apolar*.

Agora vamos considerar a molécula de H_2O, que é uma molécula angular com duas ligações polares (Figura 9.12). De novo, ambas as ligações são idênticas; logo, os dipolos de ligação possuem módulos iguais. Como a molécula é angular, os dipolos de ligação não são diretamente opostos entre si e, portanto, não se cancelam. Assim, a

Figura 9.12 (a) Em H_2O os dipolos de ligação são iguais em magnitude, mas não exatamente opostos entre si. A molécula tem dipolo total diferente de zero, tornando-a polar. (b) O modelo de densidade eletrônica mostra que um lado da molécula tem mais densidade eletrônica (lado do oxigênio), enquanto o outro tem menos densidade eletrônica (os hidrogênios).

molécula de H_2O tem um momento de dipolo total diferente de zero ($\mu = 1{,}85$ D). Uma vez que H_2O tem momento de dipolo diferente de zero, é uma molécula *polar*. O átomo de oxigênio possui carga parcial negativa e cada um dos átomos de hidrogênio tem carga parcial positiva, como mostrado no modelo de densidade eletrônica na Figura 9.12 (b).

A Figura 9.13 mostra exemplos de moléculas polares e apolares, e todas exibem ligações polares. As moléculas nas quais o átomo central é rodeado simetricamente por átomos idênticos (BF_3 e CCl_4) são apolares. Para moléculas do tipo AB_n nas quais todos os átomos B são os mesmos, determinadas formas moleculares simétricas — linear (AB_2), trigonal plana (AB_3), tetraédrica (AB_4), bipiramidal trigonal (AB_5) e octaédrica (AB_6) — devem resultar em moléculas apolares mesmo que as ligações individuais sejam polares.

Figura 9.13 Exemplos de moléculas com ligações polares. Duas dessas moléculas têm momento de dipolo igual a zero porque seus dipolos de ligação cancelam-se.

COMO FAZER 9.4

Determine se as seguintes moléculas são polares ou apolares: **(a)** BrCl; **(b)** SO_2; **(c)** SF_6.

Solução

Análise: dadas as fórmulas moleculares de várias substâncias, pede-se prever se as moléculas são polares.

Planejamento: se a molécula contém apenas dois átomos, ela será polar se os átomos diferirem em eletronegatividade. Se ela contém três ou mais átomos, sua polaridade depende tanto da geometria molecular quanto da de suas ligações. Assim, devemos desenhar a estrutura de Lewis para cada molécula com três ou mais átomos e determinar a respectiva geometria molecular. Em seguida usamos as eletronegatividades relativas dos átomos em cada ligação para determinar o sentido dos dipolos de ligação. Finalmente, olhamos se os dipolos se cancelam para fornecer uma molécula apolar ou se reforçam para fornecer uma molécula apolar.

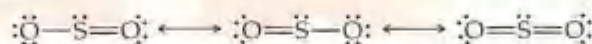
Resolução: **(a)** O cloro é mais eletronegativo que o bromo. Todas as moléculas diatômicas com ligações polares são moléculas polares. Conseqüentemente, o BrCl será polar, com o cloro carregando a carga parcial negativa:

$$\overset{\longleftarrow\!\!+}{\text{Br—Cl}}$$

Experimentalmente, o momento de dipolo da molécula é:

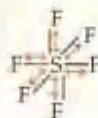
$$\mu = 0{,}57\ D$$

(b) Uma vez que o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, SO_2 tem ligações polares. As seguintes formas de ressonância para SO_2 podem ser escritas:

$$:\ddot{O}-\ddot{S}=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{S}-\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{S}=\ddot{O}:$$

Para cada uma dessas, o modelo RPENV supõe uma geometria angular. Como a molécula é angular, os dipolos de ligação não se cancelam e a molécula é polar:

Experimentalmente, o momento de dipolo de SO_2 é:

$$\mu = 1{,}63\ D$$

(c) O flúor é mais eletronegativo que o enxofre, logo os dipolos de ligação apontam em direção ao flúor. As seis ligações estão arranjadas octaedricamente ao redor do enxofre central:

Uma vez que a geometria octaédrica é simétrica, os dipolos de ligação cancelam-se e a molécula é apolar:

$$\mu = 0$$

PRATIQUE

Determine se as seguintes moléculas são polares ou apolares: **(a)** NF_3; **(b)** BCl_3.

Respostas: **(a)** Polar porque as ligações polares estão distribuídas simetricamente em uma geometria piramidal trigonal; **(b)** apolar porque as ligações polares estão distribuídas em uma geometria trigonal plana.

9.4 Ligação covalente e superposição de orbitais

O modelo RPENV fornece uma maneira simples de determinar as formas espaciais de moléculas. Entretanto, ele não explica por que as ligações entre os átomos existem. No desenvolvimento de teorias de ligações covalentes, os químicos têm analisado o problema em outro sentido, usando a mecânica quântica. Como podemos explicar as ligações e considerar as geometrias das moléculas usando orbitais atômicos? O casamento das noções de Lewis sobre ligações por pares de elétrons com a idéia de orbitais atômicos leva a um modelo de ligação química chamado **teoria da ligação de valência.** Estendendo essa abordagem para incluir os modos nos quais os orbitais podem misturar-se uns aos outros, podemos obter uma imagem que corresponde exatamente ao modelo RPENV.

Na teoria de Lewis, a ligação covalente ocorre quando os átomos compartilham elétrons. Tal compartilhamento concentra densidade eletrônica entre os núcleos. Na teoria de ligação de valência, o acúmulo de densidade eletrônica entre dois núcleos pode ser considerado como o que ocorre quando um orbital atômico de valência de um átomo se funde com o do outro átomo. Diz-se, então, que os orbitais compartilham uma região do espaço, ou **superpõem-se**. A superposição de orbitais permite que dois elétrons de spins contrários compartilhem um espaço comum entre os núcleos, formando uma ligação covalente.

A aproximação de dois átomos de H para formar H_2 está mostrada na Figura 9.14(a). Cada átomo tem um único elétron em um orbital 1*s*. À medida que os orbitais se superpõem, a densidade eletrônica é concentrada entre os núcleos. Uma vez que os elétrons nas regiões de superposição são simultaneamente atraídos por ambos os núcleos, eles mantêm os átomos unidos, formando uma ligação covalente.

A noção sobre superposição de orbitais produzindo uma ligação covalente aplica-se igualmente bem às outras moléculas. No HCl, por exemplo, o cloro tem a configuração eletrônica $[Ne]3s^2 3p^5$. Todos os orbitais de valência do cloro estão preenchidos exceto um orbital 3*p*, que contém um único elétron. Esse elétron emparelha-se com o único elétron de H para formar uma ligação covalente. A Figura 9.14(b) mostra a superposição do orbital 3*p* do Cl com o orbital 1*s* do H. De forma similar, podemos explicar a ligação covalente na molécula de Cl_2 em termos da superposição de um orbital 3*p* de um átomo com o orbital 3*p* de outro, como mostrado na Figura 9.14(c).

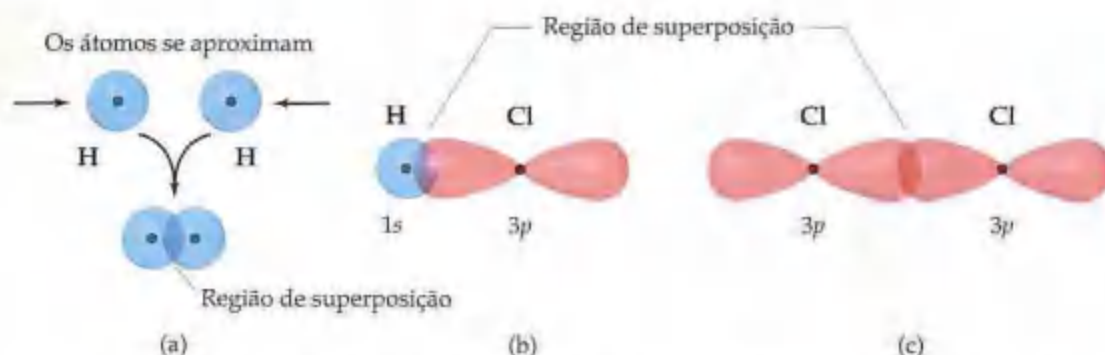
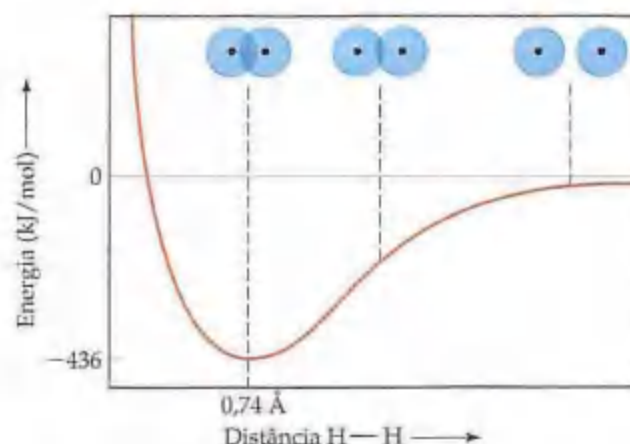



Figura 9.14 A superposição dos orbitais para formar ligações covalentes. (a) A ligação em H_2 resulta da superposição de dois orbitais 1*s* de dois átomos de H. (b) A ligação em HCl resulta da superposição de um orbital 1*s* e um dos lóbulos de um orbital 3*p* de Cl. (c) A ligação em Cl_2 resulta da superposição de dois orbitais 3*p* de dois átomos de Cl.

Figura 9.15 A variação na energia potencial durante a formação da molécula de H_2. A energia mínima, a 0,74 Å, representa o equilíbrio na distância de ligação. A energia naquele ponto, –436 kJ/mol, corresponde à variação de energia para a formação da ligação H — H.

Existe sempre uma distância ideal entre os dois núcleos unidos em uma ligação covalente. A Figura 9.15 mostra como a energia potencial do sistema varia à medida que os dois átomos de H aproximam-se para formar uma molécula de H_2. À medida que a distância entre os átomos diminui, a superposição entre seus orbitais 1*s* aumenta. Devido ao aumento resultante na densidade eletrônica entre os núcleos, a energia potencial do sistema diminui. Isto é, a força da ligação aumenta, como mostrado pela diminuição da energia na curva. Entretanto, a curva também mostra que, conforme os átomos aproximam-se muito, a energia aumenta rapidamente. Esse rápido aumento é relativo principalmente à repulsão eletrostática entre os núcleos, que passam a ter uma distância internuclear muito pequena. A distância internuclear no ponto de mínimo da curva de energia potencial corresponde ao comprimento de ligação observado. Portanto, o comprimento de ligação observado é a distância na qual as forças de atração entre as cargas diferentes (elétrons e núcleos) estão balanceadas pelas forças repulsivas entre cargas semelhantes (elétron–elétron e núcleo–núcleo).

9.5 Orbitais híbridos

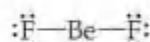
Apesar de a noção de superposição de orbitais nos permitir entender a formação das ligações covalentes, nem sempre é fácil estender essas idéias às moléculas poliatômicas. Quando aplicamos a teoria de ligação de valência às moléculas poliatômicas, devemos explicar tanto a formação das ligações por pares de elétrons quanto as geometrias observadas para as moléculas.

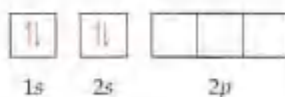
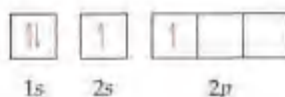
Para explicar as geometrias, freqüentemente supomos que os orbitais atômicos em um átomo misturam-se para formar novos orbitais chamados **orbitais híbridos**. Estes têm formas diferentes dos orbitais atômicos. O processo de misturar e, por meio disso, variar os orbitais atômicos à proporção que os átomos se aproximam um do outro para formar ligações é chamado **hibridização**. Entretanto, o número total de orbitais atômicos em um átomo permanece constante, logo o número de orbitais híbridos em um átomo é igual ao número de orbitais atômicos misturados.

Vamos examinar os tipos comuns de hibridização. À medida que fizermos isso, observe a conexão entre o tipo de hibridização e os cinco tipos básicos de arranjos previstos pelo modelo RPENV.

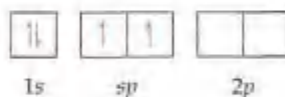
Orbitais híbridos *sp*

Para ilustrar o processo de hibridização, considere a molécula BeF_2, formada quando o BeF_2 sólido é aquecido a temperaturas elevadas. A estrutura de Lewis de BeF_2 é:

$$:\ddot{\underset{..}{F}}-Be-\ddot{\underset{..}{F}}:$$

O modelo RPENV determina corretamente que BeF_2 é linear com duas ligações Be — F idênticas, mas como podemos usar a teoria de ligação de valência para descrever a ligação? A configuração eletrônica do F ($1s^2 2s^2 2p^5$) indica que existe um elétron desemparelhado em um orbital 2*p*. Esse elétron 2*p* pode ser emparelhado com um elétron desemparelhado do átomo de Be para formar uma ligação covalente polar. Entretanto, quais orbitais no átomo de Be superpõem-se com os dos átomos de F para formar as ligações Be — F?

A configuração de quadrículas para um estado fundamental do átomo de Be é como segue:

Uma vez que ele não tem elétrons desemparelhados, o átomo de Be em seu estado fundamental é incapaz de formar ligações com os átomos de flúor. Entretanto, ele poderia formar duas ligações 'promovendo' um dos elétrons 2*s* para um orbital 2*p*:

Como o orbital 2*p* é de mais alta energia que o 2*s*, promover um elétron requer energia. O átomo de Be agora tem dois elétrons desemparelhados e pode, assim, formar duas ligações covalentes polares com os átomos de F. Entretanto, as duas ligações não seriam idênticas porque um orbital 2*s* de Be seria usado para formar uma das ligações e um orbital 2*p* seria usado para formar a outra. Portanto, apesar de a promoção de um elétron permitir a formação de duas ligações Be — F, ainda não explicamos a estrutura do BeF_2.

Podemos resolver esse dilema 'misturando' um orbital 2*s* e um orbital 2*p* para gerar dois novos orbitais, como mostrado na Figura 9.16. Como os orbitais *p*, cada um dos novos orbitais tem dois lóbulos. Entretanto, diferentemente dos orbitais *p*, um lóbulo é muito maior que o outro. Os dois novos orbitais são idênticos no formato, mas seus lóbulos grandes apontam em sentidos opostos. Criamos dois orbitais híbridos. Nesse caso fizemos a hibridização de um orbital *s* com um *p*, por isso cada híbrido é chamado de orbital híbrido *sp*. *De acordo com o modelo de ligação de valência, um arranjo linear de domínios de elétron implica uma hibridização* sp.

Para o átomo de berílio no BeF_2, podemos escrever o seguinte diagrama de orbitais para a formação de dois orbitais híbridos *sp*:

Os elétrons nos orbitais híbridos *sp* podem formar ligações de elétrons compartilhados com os dois átomos de flúor (Figura 9.17). Uma vez que os orbitais híbridos *sp* são equivalentes, mas apontam em sentidos contrários, BeF_2 tem duas ligações idênticas e uma geometria linear.

A promoção de um elétron 2*s* para um orbital 2*p* em Be requer energia. Por que, então, imaginamos a formação de orbitais híbridos? Os orbitais híbridos têm lóbulo grande e podem dessa forma ser direcionados a outros áto-

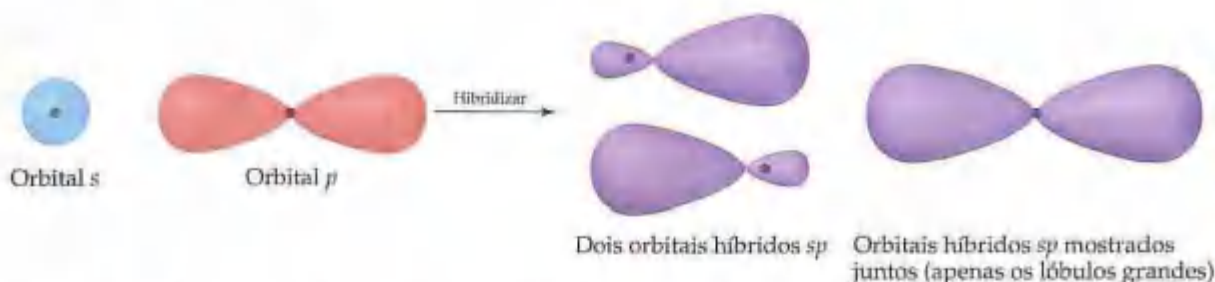
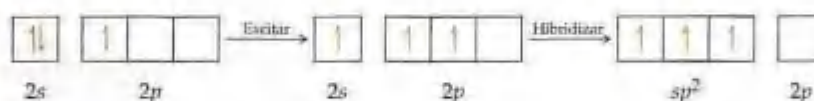



Figura 9.16 Um orbital *s* e um orbital *p* podem hibridizar para formar dois orbitais híbridos *sp* equivalentes. Os dois orbitais híbridos têm seus lóbulos grandes apontando em sentidos opostos, separados 180°.

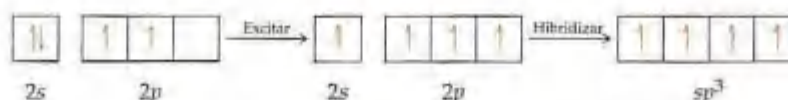
Figura 9.17 A formação de duas ligações equivalentes Be — F no BeF_2. Cada um dos orbitais híbridos *sp* em Be superpõe-se com um orbital 2*p* de F para formar uma ligação de par de elétrons.

mos mais adequadamente do que os orbitais que não sofreram hibridação. Conseqüentemente, eles podem se superpor mais fortemente com os orbitais de outros átomos do que com os orbitais atômicos, resultando em ligações mais fortes. A energia liberada pela formação de ligações mais do que compensa a energia que deve ser gasta para promover os elétrons.

Orbitais híbridos sp^2 e sp^3

Quando misturamos certo número de orbitais atômicos, obtemos o mesmo número de orbitais híbridos. Cada um desses orbitais híbridos é equivalente aos outros, mas apontam em direção diferente. Assim, misturando um orbital 2*s* e um orbital 2*p*, temos como resultado dois orbitais híbridos *sp* equivalentes que apontam em sentidos opostos (Figura 9.16). Outras combinações possíveis de orbitais atômicos podem sofrer hibridização para obter diferentes geometrias. Em, BF_3, por exemplo, um elétron 2*s* no átomo de B pode ser promovido para um orbital 2*p* vazio. Misturando o orbital 2*s* com dois orbitais 2*p* há o resultado de três orbitais híbridos sp^2 equivalentes (lê-se 's-*p*-dois'):

ATIVIDADE
Promoção de elétron e hibridização de orbitais II

Os três orbitais híbridos sp^2 localizam-se no mesmo plano, afastados 120° (Figura 9.18). Eles são usados para fazer três ligações equivalentes com os três átomos de flúor, levando à geometria trigonal plana do BF_3. Observe que um orbital 2*p* vazio permanece sem sofrer hibridização. Esse orbital não-hibridizado será muito importante quando abordarmos ligações duplas na Seção 9.6.

Um orbital *s* pode também se misturar com os três orbitais *p* no mesmo subnível. Por exemplo, o átomo de carbono em CH_4 forma quatro ligações equivalentes com os quatro átomos de hidrogênio. Imaginamos esse processo como resultante da mistura dos orbitais atômicos 2*s* e os três 2*p* do carbono para criar quatro orbitais híbridos equivalentes sp^3 (lê-se 's-*p*-três'):

Cada um dos orbitais híbridos sp^3 tem um lóbulo grande que aponta em direção aos vértices de um tetraedro, como mostrado na Figura 9.19. Esses orbitais híbridos podem ser usados para formar ligações de dois elétrons pela superposição com os orbitais atômicos de outro átomo, como H. Portanto, dentro da teoria de ligação de valência, podemos descrever as ligações em CH_4 como a superposição de quatro orbitais híbridos sp^3 equivalentes no carbono com os orbitais 1*s* dos quatro átomos de H para formar quatro ligações equivalentes.

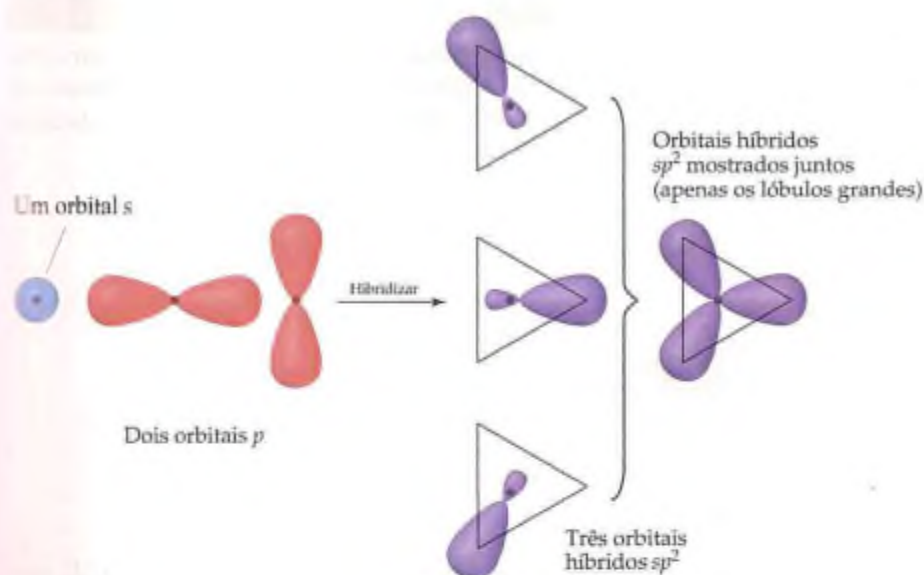



Figura 9.18 Um orbital *s* e dois orbitais *p* podem hibridizar para formar três orbitais híbridos sp^2 equivalentes. Os lóbulos maiores dos orbitais híbridos apontam em direção aos vértices de um triângulo eqüilátero.

A noção de hibridização é usada de maneira similar para descrever as ligações em moléculas com pares de elétrons não-ligantes. Em H_2O, por exemplo, o arranjo ao redor do átomo de O central é aparentemente tetraédrico. Assim, pode-se imaginar que os quatro pares de elétrons ocupe orbitais híbridos sp^3. Dois desses orbitais contêm pares de elétrons não-ligantes, enquanto os outros dois são usados para formar ligações com os átomos de hidrogênio, como mostrado na Figura 9.20.

Figura 9.19 Formação de quatro orbitais híbridos sp^3 a partir de um conjunto de um orbital *s* e três orbitais *p*.

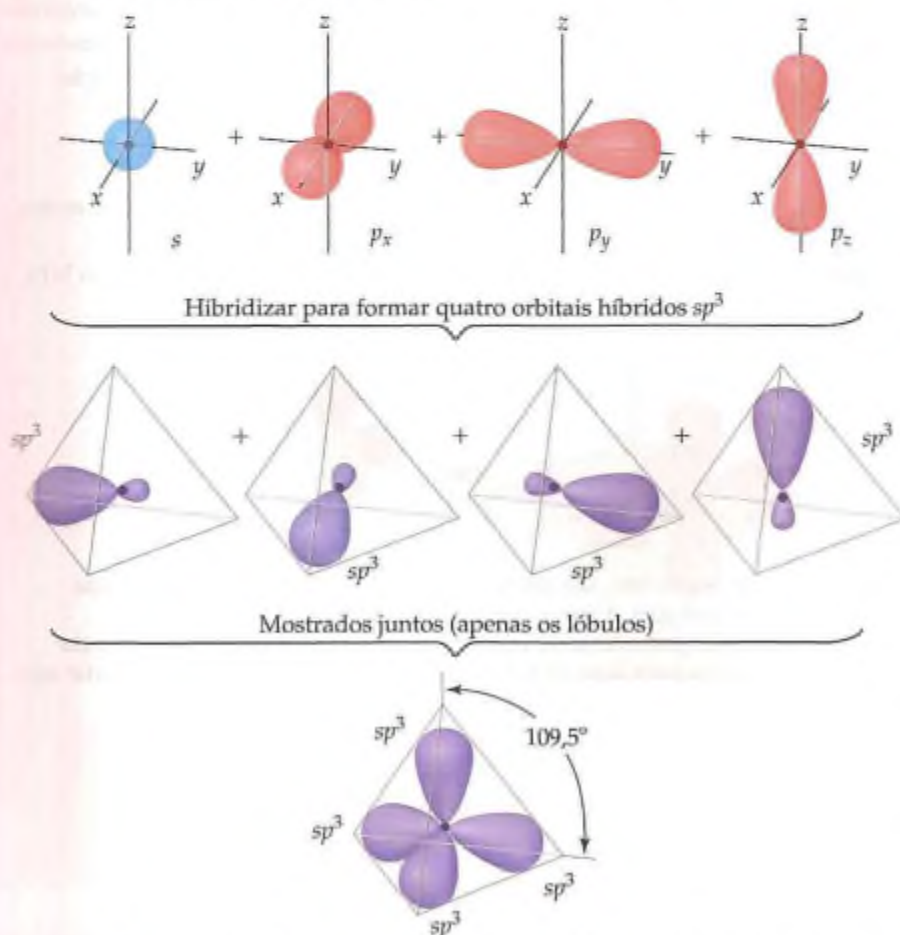
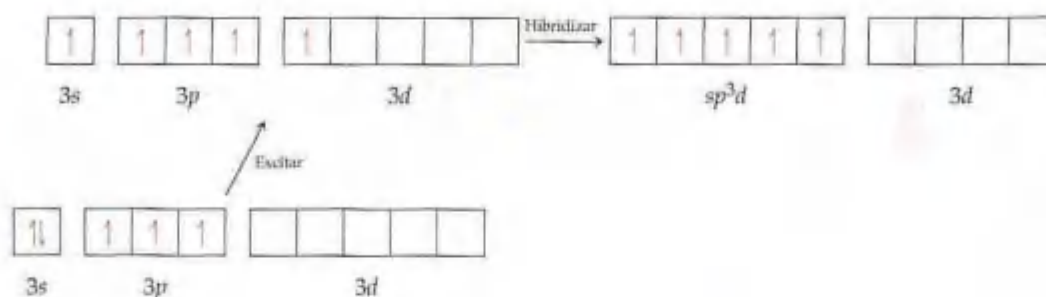



Figura 9.20 A ligação na H_2O pode ser entendida como uma hibridização sp^3 dos orbitais em O. Dois dos quatro orbitais híbridos superpõem-se com orbitais 1*s* do H para formar ligações covalentes. Os outros dois são ocupados por pares de elétrons não-ligantes.

ATIVIDADE
Promoção de elétron e hibridização de orbitais III

Hibridização envolvendo orbitais *d*

Os átomos no terceiro período e períodos subseqüentes podem usar orbitais *d* para formar orbitais híbridos. A mistura de um orbital *s*, três orbitais *p* e um orbital *d* leva a cinco orbitais híbridos sp^3d. Esses orbitais híbridos estão direcionados para os vértices de uma bipirâmide trigonal. A formação de orbitais híbridos sp^3d é exemplificada pelo átomo de fósforo no PF_5:

Similarmente, a mistura de um orbital *s*, três orbitais *p* e dois orbitais *d* fornece seis orbitais híbridos sp^3d^2, que estão direcionados para os vértices de um octaedro. O uso dos orbitais *d* na construção de orbitais híbridos corresponde perfeitamente à noção de um nível de valência expandido. (Seção 8.7) As distribuições geométricas características dos orbitais híbridos estão resumidas na Tabela 9.4.

Resumo

Os orbitais híbridos fornecem um modelo conveniente para usar a teoria de ligação de valência para descrever as ligações covalentes em moléculas cujas geometrias estão em conformidade com os arranjos previstos pelo modelo RPENV. A imagem de orbitais híbridos tem valor previsível limitado; isto é, não podemos dizer de antemão que o átomo de nitrogênio em NH_3 usa orbitais híbridos sp^3. Quando sabemos a geometria molecular, entretanto, podemos empregar a hibridização para descrever os orbitais atômicos usados pelo átomo central na ligação.

Os seguintes passos permitem-nos determinar os orbitais híbridos usados por um átomo na ligação:

1. Desenhe a *estrutura de Lewis* para a molécula ou íon.
2. Determine o arranjo usando o *modelo RPENV*.
3. Especifique os *orbitais híbridos* necessários para acomodar os pares de elétrons com base em seu arranjo geométrico (Tabela 9.4).

Esses passos estão ilustrados na Figura 9.21, que mostra como a hibridização empregada por N em NH_3 é determinada.

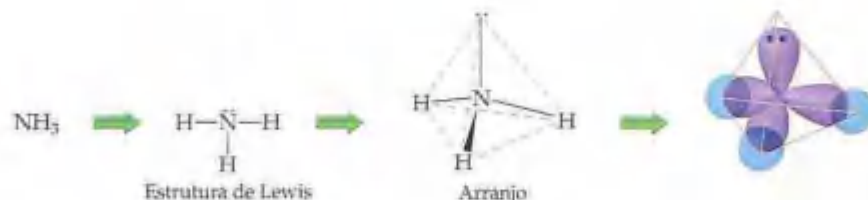
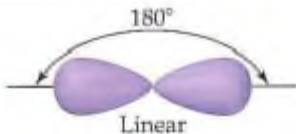
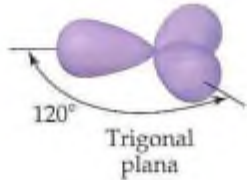
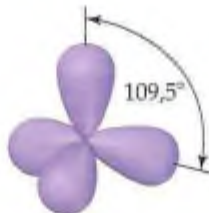
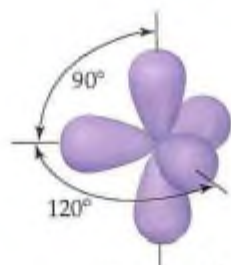
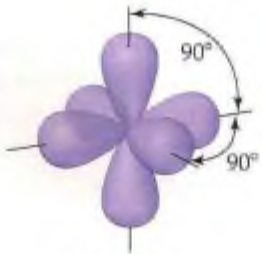



Figura 9.21 Os orbitais híbridos usados por N na molécula de NH_3 são previstos primeiro desenhando a estrutura de Lewis; usa-se depois o modelo RPENV para determinar o arranjo e, a seguir, especificar os orbitais híbridos que correspondem à geometria. Esse é essencialmente o mesmo procedimento usado para determinar a estrutura molecular (Figura 9.6), exceto que a visão final está nos orbitais usados para fazer duas ligações de dois elétrons e para acomodar dois pares não- ligantes.

TABELA 9.4 Distribuições geométricas características dos conjuntos de orbitais híbridos

Conjunto de orbitais atômicos	Conjunto de orbitais híbridos	Geometria	Exemplos
s,p	Dois *sp*	180° Linear	BeF_2, $HgCl_2$
s,p,p	Três sp^2	120° Trigonal plana	BF_3, SO_3
s,p,p,p	Quatro sp^3	109,5° Tetraédrica	CH_4, NH_3, H_2O, NH_4^+
s,p,p,p,d	Cinco sp^3d	90° 120° Bipiramidal trigonal	PF_5, SF_4, BrF_3
s,p,p,p,d,d	Seis sp^3d^2	90° 90° Octaédrica	SF_6, ClF_5, XeF_4, PF_6^-

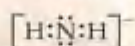
COMO FAZER 9.5

Indique a hibridização dos orbitais empregados pelo átomo central em cada um dos seguintes: **(a)** NH_2^-; **(b)** SF_4 (veja em "Como fazer 9.2").

Solução

Análise e Planejamento: para determinar os orbitais híbridos usados pelo átomo na ligação, devemos saber seu arranjo. Assim, desenhamos a estrutura de Lewis para determinar o número de domínios de elétrons ao redor do átomo central. A hibridização está em conformidade com o número de domínios de elétrons e com o arranjo ao redor do átomo central como previsto pelo modelo RPENV.

Resolução: **(a)** A estrutura de Lewis do NH_2^- é como a seguir:

$$\left[\mathrm{H}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}}:\mathrm{H}\right]^-$$

Uma vez que existem quatro domínios de elétrons ao redor de N, o arranjo é tetraédrico. A hibridização que fornece um arranjo tetraédrico é sp^3 (Tabela 9.4). Dois dos orbitais híbridos contêm pares de elétrons não-ligantes, e os outros dois são usados para fazer duas ligações de dois elétrons com os átomos de hidrogênio.

(b) A estrutura de Lewis e o arranjo do SF_4 estão mostrados em "Como fazer 9.2". Existem cinco domínios de elétrons ao redor de S, originando um arranjo bipiramidal trigonal. Com um octeto expandido de dez elétrons, um orbital *d* do enxofre deve ser usado. O arranjo bipiramidal trigonal corresponde a uma hibridização sp^3d (Tabela 9.4). Um dos orbitais híbridos que aponta na direção equatorial contém um par de elétrons não-ligante; os outros quatro são usados para formar as ligações S — F.

PRATIQUE

Determine o arranjo e a hibridização do átomo central em **(a)** SO_3^{2-}; **(b)** SF_6.

Respostas: **(a)** tetraédrico, sp^3; **(b)** octaédrico, sp^3d^2.

9.6 Ligações múltiplas

Ligação π

Eixo internuclear

p p

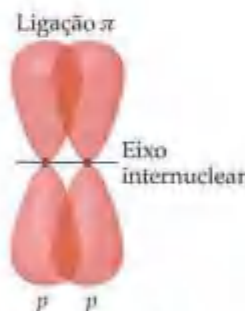



Figura 9.22 Formação de uma ligação π pela superposição de dois orbitais *p*. As duas regiões de superposição constituem uma ligação π.

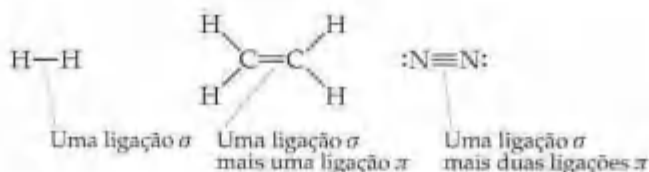
Nas ligações covalentes que consideramos até aqui, a densidade eletrônica está concentrada simetricamente ao redor da linha que une os núcleos (o *eixo internuclear*). Em outras palavras, a linha que os une passa pelo meio da região de superposição. Essas ligações são chamadas **ligações sigma (σ)**. A superposição de dois orbitais *s* como H_2 (Figura 9.14 (a)), a superposição de um orbital *s* e um *p* como no HCl (Figura 9.14 (b)), a superposição entre dois orbitais *p* como em Cl_2 (Figura 9.14 (c)) e a superposição de um orbital *p* com um orbital híbrido *sp* como em BeF_2 (Figura 9.17) são todos exemplos de ligações σ.

Para descrever ligações múltiplas, devemos considerar um segundo tipo de ligação que resulta da superposição entre dois orbitais *p* posicionados perpendicularmente ao eixo internuclear (Figura 9.22). Essa *superposição lateral de orbitais* p produz uma **ligação pi (π)**. Uma ligação π é uma ligação covalente na qual as regiões de superposição localizam-se perpendicularmente acima e abaixo do eixo internuclear. Diferentemente de uma ligação σ, em uma ligação π não existe probabilidade de encontrar o elétron no eixo internuclear. Como a superposição total nas ligações π tende a ser menor que em uma ligação σ, as ligações π geralmente são mais fracas que as ligações σ.

Na maioria dos casos, as ligações simples são ligações σ. Uma ligação dupla consiste em uma ligação σ e uma ligação π, e uma ligação tripla consiste em uma ligação σ e duas ligações π:

H—H | $H_2C{=}CH_2$ | :N≡N:

Uma ligação σ | Uma ligação σ mais uma ligação π | Uma ligação σ mais duas ligações π

Figura 9.23 Geometria molecular do etileno, C_2H_4.

Para ver como essas idéias são usadas, considere o etileno (C_2H_4), que possui uma ligação dupla C = C. Os ângulos de ligação no etileno são todos de aproximadamente 120° (Figura 9.23), sugerindo que cada átomo de carbono usa orbitais híbridos sp^2 (Figura 9.18) para formar ligações σ com o outro carbono e com dois hidrogênios. Uma vez que o carbono tem quatro elétrons de valência, após a hibridização um elétron permanece no orbital 2*p* *não hibridizado*:

O orbital 2*p* não-hibridizado está diretamente perpendicular ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2.

Cada orbital híbrido sp^2 em um átomo de carbono contém um elétron. A Figura 9.24 mostra como as quatro ligações σ C — H são formadas pela superposição dos orbitais híbridos sp^2 no C com o orbital 1*s* em cada átomo de H. Usamos oito elétrons para formar essas quatro ligações de pares de elétrons. A ligação σ C — C é formada pela superposição de dois orbitais híbridos sp^2, um em cada átomo de carbono, e requer mais dois elétrons. A molécula de C_2H_4 tem um total de doze elétrons de valência, dez dos quais formam as cinco ligações σ.

Os dois elétrons de valência restantes localizam-se nos orbitais 2*p* não-hibridizados, um em cada um dos átomos de carbono. Esses orbitais 2*p* podem se superpor lateralmente, como mostrado na Figura 9.25. A densidade eletrônica resultante está concentrada acima e abaixo do eixo da ligação C — C, logo essa é uma ligação π (Figura 9.22). Portanto, a ligação dupla C = C no etileno consiste em uma ligação σ e uma ligação π.

Apesar de não poder observar experimental e diretamente uma ligação π (tudo que podemos observar é a posição dos átomos), a estrutura do etileno fornece forte apoio para sua presença. Primeiro, o comprimento da ligação C — C no etileno (1,34 Å) é muito mais curto que em compostos com ligações simples C — C (1,54 Å), consistente com a presença de ligações duplas C = C mais fortes. Em segundo lugar, os seis átomos no C_2H_4 localizam-se no mesmo plano. Apenas quando os dois fragmentos CH_2 localizam-se no mesmo plano, os orbitais 2*p* que compreendem a ligação π podem atingir uma boa superposição. Se a ligação π estivesse ausente, não haveria razão para os dois fragmentos CH_2 do etileno localizarem-se no mesmo plano. (Haveria rotação livre em torno do eixo da ligação C — C.) Como as ligações π necessitam de que partes da molécula sejam planares, elas podem introduzir certa rigidez nas moléculas.

As ligações triplas também podem ser explicadas pelo uso de orbitais híbridos. O acetileno (C_2H_2), por exemplo, é uma molécula linear contendo uma ligação tripla: H — C ≡ C — H. A geometria linear sugere que cada átomo de carbono use orbitais híbridos *sp* para formar as ligações σ com o outro carbono e um hidrogênio. Cada átomo de carbono, dessa forma, tem dois orbitais 2*p* restantes não-hibridizados com ângulos retos entre eles e em

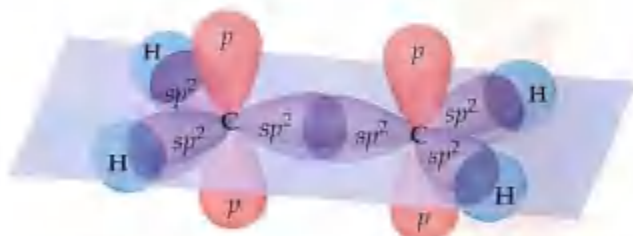



Figura 9.24 A hibridização de orbitais do carbono no etileno. A estrutura da ligação σ é formada a partir dos orbitais híbridos sp^2 nos átomos de carbono. Os orbitais não-hibridizados 2*p* nos átomos de C são usados para fazer uma ligação π.

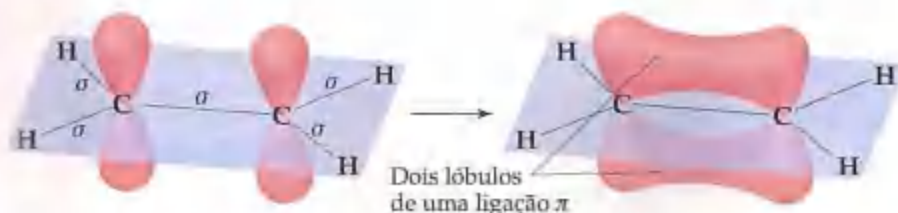



Figura 9.25 A ligação π no etileno é formada pela superposição de orbitais 2*p* não-hibridizados em cada átomo de C. A densidade eletrônica na ligação π está acima e abaixo dos eixos de ligação, enquanto nas ligações σ a densidade eletrônica localiza-se diretamente ao longo dos eixos de ligação. Os dois lóbulos constituem uma ligação π.

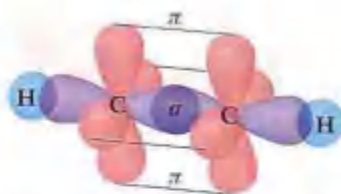



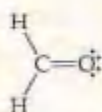
Figura 9.26 A formação de duas ligações π no acetileno, C_2H_2, a partir da superposição de dois conjuntos de orbitais $2p$ não-hibridizados do carbono.

relação ao eixo do conjunto de orbitais híbridos *sp* (Figura 9.26). Esses orbitais *p* superpõem-se para formar um par de ligações π. Portanto, a ligação tripla no acetileno consiste em uma ligação σ e duas ligações π.

Apesar de ser possível fazer ligações π a partir de orbitais *d*, a única ligação π que consideraremos é a formada pela superposição de orbitais *p*. Essa ligação π pode formar-se apenas se orbitais *p* não-hibridizados estiverem presentes nos átomos ligados. Portanto, somente átomos que hibridizaram *sp* ou sp^2 podem estar envolvidos em tais ligações π. Além disso, as ligações duplas e triplas (e, conseqüentemente, ligações π) são mais comuns em moléculas com átomos pequenos, especialmente C, N e O. Átomos maiores, como S, P e Si, formam ligações π menos facilmente.

COMO FAZER 9.6

O formaldeído tem a seguinte estrutura de Lewis:

```
H
 \
  C=Ö:
 /
H
```

Descreva como as ligações no formaldeído são formadas em termos de superposição dos orbitais hibridizados e não-hibridizados apropriados.

Solução

Análise: pede-se descrever a ligação no formaldeído em termos de superposições de orbitais.

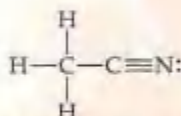
Planejamento: ligações simples serão do tipo sigma, enquanto ligações duplas consistirão em uma ligação σ e uma ligação π. As maneiras pelas quais essas ligações são formadas podem ser deduzidas a partir da geometria molecular, que podemos usar utilizando o modelo RPENV.

Resolução: o átomo de C tem três domínios de elétrons ao redor dele, o que sugere uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de 120°. Essa geometria implica orbitais híbridos sp^2 em C (Tabela 9.4). Esses híbridos são usados para fazer as duas ligações σ C — H e uma ligação σ C — O. Nesse ponto resta um orbital $2p$ não-hibridizado no carbono, perpendicular ao plano dos três orbitais híbridos sp^2.

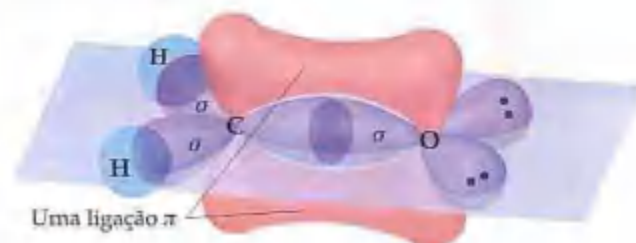
O átomo de O também tem três domínios de elétrons ao redor dele, logo deduziremos que ele também tem hibridização sp^2. Um desses orbitais híbridos participa da ligação σ C — O, enquanto os outros dois híbridos comportam os dois pares de elétrons não-ligantes no átomo de O. Portanto, similarmente ao átomo de C, o átomo de O tem um orbital $2p$ não-hibridizado perpendicular ao plano da molécula. Os orbitais $2p$ não-hibridizados nos átomos de C e de O superpõem-se para formar uma ligação π C — O, como ilustrado na Figura 9.27.

PRATIQUE

Considere a molécula de acetonitrila:

```
   H
   |
H—C—C≡N:
   |
   H
```

(a) Determine os ângulos de ligação ao redor de cada átomo de carbono; **(b)** dê a hibridização de cada um dos átomos de carbono; **(c)** determine o número total de ligações σ e π na molécula.

Respostas: **(a)** aproximadamente 109° ao redor de C da esquerda e 180° ao redor de C da direita; **(b)** sp^3, sp; **(c)** cinco ligações σ e duas ligações π.

Figura 9.27 Formação das ligações σ e π no formaldeído, H_2CO.

Ligações π deslocalizadas

Em cada uma das moléculas que discutimos até aqui nesta seção, os elétrons ligantes estão *localizados*. Com isso queremos dizer que os elétrons σ e π estão totalmente associados com dois átomos que formam a ligação. Em muitas moléculas, entretanto, não podemos descrever adequadamente a ligação como inteiramente localizadas. Essa situação aparece particularmente em moléculas que têm duas ou mais estruturas de ressonância envolvendo ligações π.

Uma molécula que não pode ser descrita com ligações π localizadas é o benzeno (C_6H_6), que tem as duas estruturas de ressonância a seguir: (Seção 8.6)

ou

Para descrever as ligações no benzeno usando orbitais híbridos, primeiro escolhemos um esquema de hibridização consistente com a geometria da molécula. Como cada átomo está rodeado por três átomos a ângulos de 120°, o conjunto de orbitais híbridos apropriados é sp^2. As seis ligações σ C — C localizadas e as seis ligações σ C — H localizadas são formadas a partir de orbitais híbridos sp^2, como mostrado na Figura 9.28(a). Isso deixa um orbital 2p em cada carbono orientado perpendicularmente ao plano da molécula. A situação é muito parecida com a do etileno, exceto que agora temos seis orbitais 2p do carbono orientados em um anel (Figura 9.28(b)). Cada um desses orbitais p contribui com um elétron para a ligação π.

Uma representação que reflete *ambas* as estruturas de ressonância tem os seis elétrons π espalhados ao redor do anel todo, como mostrado na Figura 9.28(c). Essa figura corresponde ao desenho do 'círculo em um hexágono' que freqüentemente usamos para representar o benzeno. Esse modelo leva à descrição de cada ligação carbono–carbono como tendo comprimentos de ligação idênticos que estão entre os da ligação simples C — C (1,54 Å) e uma ligação dupla (1,34 Å), consistente com os comprimentos de ligação observados (1,40 Å).

Uma vez que não podemos descrever as ligações π no benzeno como ligações de pares de elétrons individuais entre átomos vizinhos, dizemos que elas são **deslocalizadas** entres os seis átomos de carbono. A deslocalização de elétrons em suas ligações π dá ao benzeno estabilidade especial, como será abordado na Seção 25.4. A deslocalização de ligações π é também responsável pela cor de muitas moléculas orgânicas. (Veja o quadro "A química no trabalho" sobre corantes orgânicos no final deste capítulo.) Se assistir a um curso de química orgânica, você verá muitos exemplos de como a deslocalização de elétrons influencia as propriedades das moléculas orgânicas.

(a) Ligações σ (b) Orbitais atômicos 2p (c) Ligações π deslocalizadas

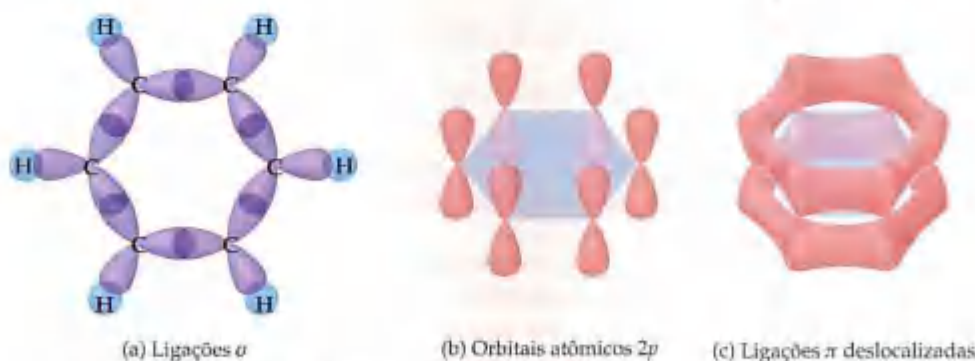



Figura 9.28 As redes de ligação σ e π no benzeno, C_6H_6. (a) Todas as ligações σ C — C e C — H localizam-se no plano da molécula e são formadas com orbitais híbridos sp^2 do carbono. (b) Cada átomo de carbono tem um orbital 2p não-hibridizado que se localiza perpendicularmente ao plano molecular. (c) Os seis orbitais 2p superpõem-se, formando um orbital π que fica espalhado, ou deslocalizado, produzindo uma nuvem eletrônica no formato de uma rosca dupla acima e abaixo do plano da molécula.

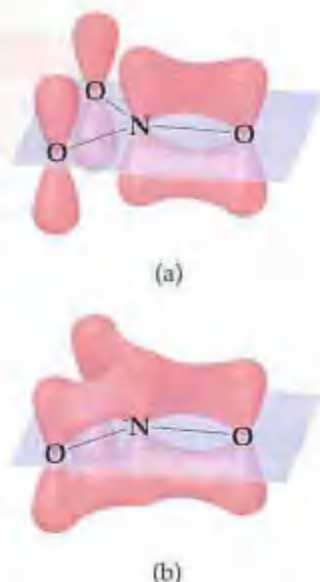



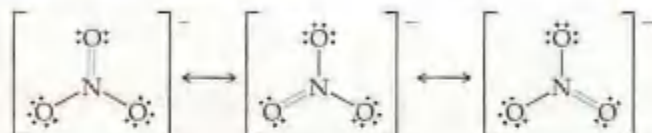
Figura 9.29 (a) A ligação π N — O em uma das estruturas de ressonância do NO_3^-. (b) Deslocalização das ligações π no íon NO_3^-.

COMO FAZER 9.7

Descreva a deslocalização das ligações π no íon nitrato, NO_3^-.

Solução

Análise e Planejamento: o primeiro passo na descrição das ligações no NO_3^- é construir as estruturas de Lewis apropriadas. Se as estruturas de ressonância envolvem a colocação de ligações duplas em diferentes posições, isso sugere que a componente π das ligações duplas está realmente deslocalizada da maneira sugerida pelas estruturas de ressonância.

Resolução: na Seção 8.6 vimos que NO_3^- tem as três estruturas de ressonância a seguir:

Em cada uma dessas estruturas o arranjo no nitrogênio é trigonal plano, o que implica hibridização sp^2 no átomo de N. Os orbitais híbridos sp^2 são usados para construir as três ligações σ N — O que estão presentes em cada uma das estruturas de ressonância.

O orbital $2p$ não-hibridizado no átomo de N pode ser usado para fazer as ligações π. Para qualquer uma das três estruturas de ressonância mostrada, poderíamos imaginar a formação de uma única ligação π N — O localizada, formada entre o orbital não-hibridizado $2p$ no N e um orbital $2p$ em um dos átomos de O. Entretanto, como cada uma das três estruturas de ressonância contribui igualmente para a estrutura observada de NO_3^-, representamos as ligações π como espalhadas, ou deslocalizadas, sobre as três ligações N — O, como mostrado na Figura 9.29.

PRATIQUE

Quais das seguintes moléculas ou íons exibirão ligações deslocalizadas: SO_3, SO_3^{2-}, H_2CO, O_3 ou NH_4^+?

Resposta: SO_3 e O_3, porque há duas ou mais estruturas de ressonância envolvendo ligação π para cada uma dessas moléculas.

Conclusões gerais

Com base nos exemplos que vimos, podemos traçar algumas conclusões para usar o conceito de orbitais híbridos para descrever estruturas moleculares:

1. Cada par de átomos ligados compartilha um ou mais pares de elétrons. Em cada ligação, no mínimo um par de elétrons está localizado no espaço entre os átomos em uma ligação σ. O conjunto apropriado de orbitais híbridos usado para formar as ligações σ entre um átomo e seus vizinhos é determinado pela geometria observada da molécula. A correlação entre o conjunto de orbitais híbridos e a geometria ao redor de um átomo é dada na Tabela 9.4.
2. Os elétrons em ligações σ estão localizados nas regiões entre os dois átomos ligados e não contribuem significativamente para a ligação entre quaisquer outros dois átomos.
3. Quando os átomos compartilham mais de um par de elétrons, os pares adicionais estão nas ligações π. Os centros de densidade de carga em uma ligação π localizam-se acima e abaixo do eixo de ligação.
4. As moléculas com duas ou mais estruturas de ressonância podem ter ligações π que se estendem por mais de dois átomos ligados. Os elétrons nas ligações π que se estendem por mais de dois átomos estão deslocalizados.

A química e a vida A química da visão

Nos últimos anos, os cientistas começaram a entender a química complexa da visão. A visão começa quando a luz é focalizada pelas lentes dentro da retina, a camada de células recobrindo o interior do globo ocular. A retina contém células *fotorreceptoras* conhecidas como bastonetes e cones (Figura 9.30). A retina humana contém aproximadamente 3 milhões de cones e 100 milhões de bastonetes. Os bastonetes são sensíveis à luz fraca e usados durante a visão noturna. Os cones são sensíveis às cores. As partes superiores dos bastonetes e cones contêm uma molécula chamada *rodopsina*. A rodopsina consiste em uma proteína, chamada *opsina*, ligada a um pigmento violeta-avermelhado chamado *retinal*. As variações estruturais ao redor de uma ligação dupla na porção retinal da molécula inicia uma série de reações químicas que resultam na visão.

Figura 9.30 Uma micrografia ampliada dos cones e dos bastonetes na retina do olho obtida com um microscópio eletrônico de varredura. Os cones possuem forma cônica e os bastonetes são cilíndricos.

As ligações duplas entre os átomos são mais fortes que as ligações simples entre os mesmos átomos (Tabela 8.4). Por exemplo, uma ligação dupla C$=$C é mais forte [E(C$=$C) = 614 kJ/mol] que uma ligação simples [E(C$-$C) = 348 kJ/mol], ainda que não seja duas vezes mais forte. As recentes abordagens permitem-nos agora apreciar outro aspecto das ligações duplas: a dureza ou a rigidez que elas introduzem nas moléculas.

Imagine pegar o grupo $-CH_2$, da molécula de etileno e girá-lo em relação a outro grupo $-CH_2$, como mostrado na Figura 9.31. Essa rotação destrói a superposição dos orbitais p, quebrando a ligação π, um processo que requer considerável energia. Portanto, a presença de uma ligação dupla restringe a rotação das ligações na molécula. Por outro lado, a molécula pode rodar quase livremente ao redor do eixo de ligação nas ligações simples (σ) porque esse movimento não afeta a superposição dos orbitais. Essa rotação permite que as moléculas com ligações simples torçam-se e dobrem-se quase como se seus átomos estivessem ligados por dobradiças.

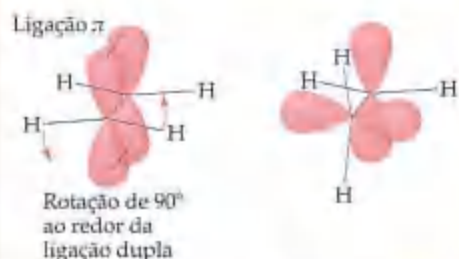



Figura 9.31 Rotação ao redor de uma ligação dupla carbono–carbono no etileno. A superposição dos orbitais p que formam a ligação π é perdida na rotação. Por essa razão, a rotação ao redor das ligações duplas não ocorre facilmente.

A visão depende da rigidez das ligações duplas no retinal. Em sua forma normal, o retinal é mantido rígido por suas ligações duplas, como mostrado à esquerda na Figura 9.32. A luz entrando no olho é absorvida pela rodopsina, e a energia é usada para quebrar a porção da ligação π da ligação dupla indicada. A molécula gira ao redor dessa ligação, mudando sua geometria. O retinal se separa da opsina, iniciando as reações que produzem um impulso nervoso, que o cérebro interpreta como a sensação da visão. São necessárias apenas cinco moléculas pouco espaçadas reagindo dessa maneira para produzir a sensação da visão. Portanto, apenas cinco fótons de luz são necessários para estimular o olho.

O retinal reverte-se lentamente a sua forma original e religa-se à opsina. A lentidão desse processo ajuda a explicar por que a luz intensa causa cegueira temporária. A luz faz com que todo o retinal se separe da opsina, não deixando nenhuma outra molécula para absorver a luz.

Figura 9.32 Quando a rodopsina absorve luz visível, a componente π da ligação dupla, em traços vermelhos, permite a rotação que produz uma mudança na geometria molecular.

9.7 Orbitais moleculares

A teoria de ligação de valência e os orbitais híbridos permitem-nos um caminho direto a partir das estruturas de Lewis para racionalizar as geometrias observadas das moléculas em termos de orbitais atômicos. Por exemplo, podemos usar essa teoria para entender por que o metano tem a fórmula CH_4, como os orbitais atômicos do carbono e do hidrogênio são usados para formar ligações de pares de elétrons e por que o arranjo das ligações C — H ao redor do átomo central é tetraédrico. Entretanto, esse modelo não explica todos os aspectos da ligação. Ela não é bem-sucedida, por exemplo, em descrever os estados excitados das moléculas, que devemos entender para explicar como as moléculas absorvem luz, fornecendo-lhes calor.

Alguns aspectos de ligação são mais bem explicados por outro modelo chamado **teoria do orbital molecular**. No Capítulo 6 vimos que os elétrons nos átomos podem ser descritos por determinadas funções de onda, que chamamos orbitais atômicos. De maneira similar, a teoria do orbital molecular descreve os elétrons nas moléculas usando funções de onda específicas chamadas **orbitais moleculares**. Os químicos usam a abreviatura **OM** para orbital molecular.

Os orbitais moleculares têm muitas das características dos orbitais atômicos. Por exemplo: um OM pode acomodar um máximo de dois elétrons (de spins contrários), tem uma energia definida e podemos visualizar sua distribuição de densidade eletrônica pelo uso de uma representação de superfície limite, como fizemos quando abordamos orbitais atômicos. Contudo, diferentemente dos orbitais atômicos, os OMs estão associados com a molécula como um todo, e não com um único átomo.

A molécula de hidrogênio

Para a compreensão da abordagem utilizada na teoria do OM, começaremos com a molécula mais simples: a molécula de hidrogênio, H_2. Usaremos os dois orbitais atômicos 1*s* (um em cada átomo de H) para 'construir' os orbitais moleculares para a molécula de H_2. *Sempre que dois orbitais atômicos superpõem-se, formam-se dois orbitais moleculares*. Portanto, a superposição dos orbitais 1*s* dos dois átomos de hidrogênio para formar H_2 produz dois OMs (Figura 9.33).

O OM de mais baixa energia de H_2 concentra densidade eletrônica entre os dois núcleos de hidrogênio e é chamado **orbital molecular ligante**. Esse OM na forma de salsicha resulta da soma dos orbitais atômicos de forma que as funções de onda dos orbitais atômicos acrescentam-se na região da ligação. Como um elétron nesse OM é fortemente atraído por ambos os núcleos, o elétron é mais estável (de mais baixa energia) que no orbital 1*s* de um átomo de hidrogênio isolado. Sendo que ele concentra densidade eletrônica entre os núcleos, o OM segura os elétrons em uma ligação covalente.

O OM de mais alta energia na Figura 9.33 tem muito pouca densidade eletrônica entre os núcleos e é chamado **orbital molecular antiligante**. Em vez de acrescentarem-se na região entre os núcleos, os orbitais atômicos cancelam-se nessa região, e as maiores densidades eletrônicas estão em lados opostos aos núcleos. Portanto, esse OM exclui os elétrons da mesma região na qual a ligação deve ser formada. Um elétron nesse OM é na realidade repelido da região da ligação e é, conseqüentemente, menos estável (de mais alta energia) que o orbital atômico 1*s* de um átomo de hidrogênio.

A densidade eletrônica nos orbitais moleculares ligante e antiligante de H_2 está centrada ao redor do eixo internuclear, uma linha imaginária que passa pelos dois núcleos. Os OMs desse tipo são chamados **orbitais moleculares sigma** (σ). O orbital molecular sigma ligante de H_2 é rotulado σ_{1s}, o índice inferior indicando que o OM é formado de dois orbitais 1s. O orbital molecular sigma antiligante de H_2 é rotulado σ^*_{1s} (lê-se: "sigma asterisco um s"), o asterisco indicando que o OM é antiligante.

A interação dos dois orbitais atômicos 1*s* e os orbitais moleculares que resultam dessa interação pode ser representada por um **diagrama de níveis de energia** (também chamado **diagrama de orbital molecular**), semelhante

Figura 9.33 A combinação de dois orbitais atômicos 1*s* de H forma dois orbitais moleculares (OMs) de H_2. No OM ligante, σ_{1s}, os orbitais combinam-se positivamente, levando ao aumento da densidade eletrônica entre os núcleos. No OM antiligante, σ^*_{1s}, os orbitais combinam-se negativamente na região da ligação. Observe que o OM σ^*_{1s} tem um nó entre os dois núcleos.

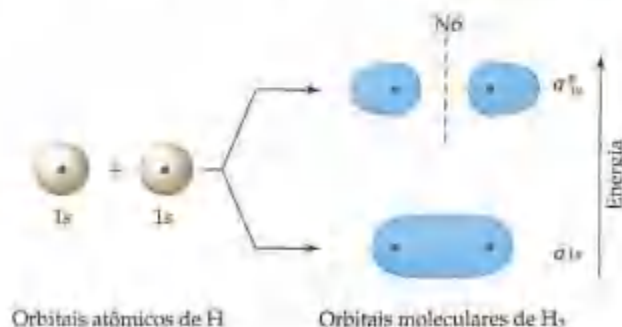
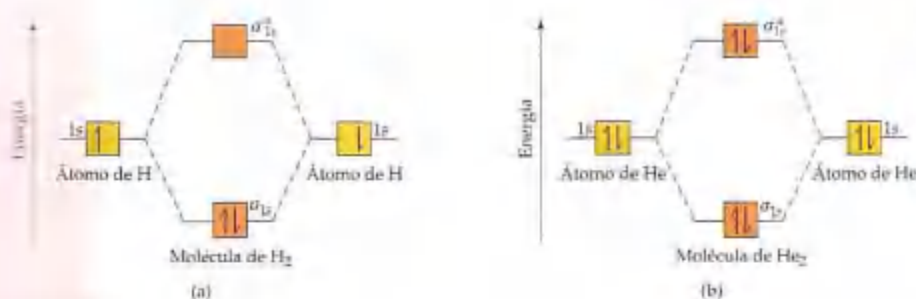



Figura 9.34 Diagrama de níveis de energia para (a) a molécula de H_2 e (b) a molécula hipotética de He_2.

...os da Figura 9.34. Tais diagramas mostram os orbitais atômicos que interagem nas colunas à esquerda e à direita e os OMs na coluna do meio. Observe que o orbital molecular ligante, σ_{1s}, tem menor energia que os orbitais 1s, enquanto o orbital antiligante, σ^*_{1s}, tem maior energia que os orbitais 1s. Similarmente aos orbitais atômicos, cada OM pode acomodar dois elétrons com spins emparelhados (princípio da exclusão de Pauli). (Seção 6.7)

O diagrama de orbital molecular da molécula de H_2 está mostrado na Figura 9.34(a). Cada átomo de H tem um elétron, logo existem dois elétrons em H_2. Esses dois elétrons ocupam o OM ligante de mais baixa energia (σ_{1s}) com seus spins emparelhados. Os elétrons que ocupam um orbital molecular ligante são chamados *elétrons ligantes*. Como o orbital σ_{1s} é mais baixo em energia que os orbitais 1*s* isolados, a molécula de H_2 é mais estável que os dois átomos de H separados.

Por outro lado, a molécula hipotética He_2 necessita de quatro elétrons para preencher seus OMs como na Figura 9.34(b). Uma vez que somente dois elétrons podem ser colocados no orbital σ_{1s}, os outros dois devem ser colocados no orbital σ^*_{1s}. A diminuição de energia dos dois elétrons no OM ligante é anulada pelo aumento de energia dos dois elétrons no OM antiligante.[1]

Ordem de ligação

Na teoria do orbital molecular a estabilidade de uma ligação covalente está relacionada com sua **ordem de ligação**, definida como a seguir:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}\,(\text{número de elétrons ligantes} - \text{número de elétrons antiligantes})$$

Isto é, a ordem de ligação é a metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e o número de elétrons antiligantes. Tomamos a metade da diferença porque estamos acostumados a pensar nas ligações como pares de elétrons. *Uma ordem de ligação igual a 1 representa uma ligação simples, uma ordem de ligação igual a 2 representa uma ligação dupla e uma ordem de ligação igual a 3 representa uma ligação tripla.* Como a teoria do OM trata também de moléculas com um número ímpar de elétrons, ordens de ligação igual a 1/2, 3/2 ou 5/2 são possíveis.

Em virtude de H_2 ter dois elétrons ligantes e zero elétrons antiligantes (Figura 9.34(a)), a respectiva ordem de ligação é 1. Uma vez que o He_2 tem dois elétrons ligantes e dois elétrons antiligantes (Figura 9.34(b)), sua ordem de ligação é 0. Uma ordem de ligação igual a 0 significa ligação inexistente.

COMO FAZER 9.8

Qual é a ordem de ligação no íon He_2^+? Você esperaria que esse íon fosse estável em relação ao átomo de He separado e ao íon He^+?

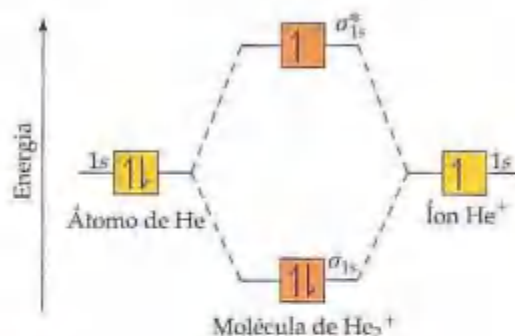
Solução

Análise e Planejamento: para determinar a ordem de ligação, devemos determinar o número de elétrons na molécula e como esses elétrons ocupam os orbitais OMs disponíveis. Os elétrons de valência de He estão no orbital 1s. Conseqüentemente, os orbitais 1*s* combinam-se para fornecer um diagrama de OM semelhante ao de H_2.

Resolução: o diagrama de níveis de energia para o íon He_2^+ está mostrado na Figura 9.35. Esse íon tem um total de três elétrons. Dois são colocados no orbital ligante e o terceiro, no orbital antiligante. Portanto, a ordem de ligação é:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}\,(2 - 1) = \tfrac{1}{2}$$

1. Na realidade, os OMs antiligantes são ligeiramente mais desfavoráveis que os OMs ligantes são favoráveis. Portanto, quando existir o mesmo número de elétrons em orbitais moleculares ligantes e antiligantes, a energia da molécula será um pouco maior que para os átomos isolados, e não haverá formação de ligação.

Figura 9.35 Diagrama de níveis de energia para o íon He_2^+.

Uma vez que a ordem de ligação é maior que 0, supõe-se que o íon molecular He_2^+ seja estável em relação aos átomos de He separados e ao íon He^+. A formação de He_2^+ na fase gasosa tem sido demonstrada em experimentos laboratoriais.

PRATIQUE

Determine a ordem de ligação do íon H_2^-.

Resposta: $\frac{1}{2}$

9.8 Moléculas diatômicas do segundo período

Exatamente como tratamos a ligação em H_2 usando a teoria do orbital molecular, podemos considerar a descrição de OM de outras moléculas diatômicas. Inicialmente restringiremos a abordagem para moléculas diatômicas *homonucleares* (as compostas de dois átomos idênticos) de elementos do segundo período da tabela periódica. Como vimos, o procedimento para determinar a distribuição de elétrons nessas moléculas se aproxima do usado para H_2.

Os átomos do segundo período têm orbitais de valência 2*s* e 2*p*; precisamos considerar como eles interagem para formar OMs. As seguintes regras resumem a formação de OMs e como eles são ocupados pelos elétrons:

1. O número de OMs formado é igual ao número de orbitais atômicos combinados.
2. Os orbitais atômicos se combinam mais efetivamente com outros orbitais atômicos de energias similares.
3. A eficiência com a qual dois orbitais atômicos se combinam é proporcional à superposição entre eles, isto é, à medida que a superposição aumenta, o OM ligante diminui em energia e o OM aumenta.
4. Cada OM pode acomodar, no máximo, dois elétrons, com seus spins emparelhados (princípio da exclusão de Pauli).
5. Quando os OMs de mesma energia são ocupados, um elétron entra em cada orbital (com o mesmo spin) antes de ocorrer o emparelhamento (regra de Hund).

Orbitais moleculares para Li_2 e Be_2

O lítio, o primeiro elemento do segundo período, tem configuração eletrônica $1s^22s^1$. Quando o lítio metálico é aquecido acima de seu ponto de ebulição (1.342 °C), moléculas de Li_2 são encontradas na fase de vapor. A estrutura de Lewis para Li_2 indica uma ligação simples Li — Li. Usaremos agora os OMs para descrever a ligação em Li_2.

Como os orbitais 1*s* e 2*s* de Li são tão diferentes em energia, podemos assumir que o orbital 1*s* em um átomo de Li interage apenas com o orbital 1*s* do outro (regra 2). De maneira semelhante, os orbitais 2*s* de Li interagem apenas entre si. O diagrama de níveis de energia está mostrado na Figura 9.36. Observe que a combinação de quatro orbitais atômicos produz quatro OMs (regra 1).

Os orbitais 1*s* de Li combinam-se para formar os OMs ligante e antiligante σ_{1s} e σ^*_{1s}, como em H_2. Os orbitais 2*s* interagem exatamente do mesmo modo, produzindo OMs ligantes (σ_{2s}) e antiligantes (σ^*_{2s}). Como os orbitais 2*s* de Li estendem-se até mais distantes do núcleo que os orbitais 1*s*, os orbitais 2*s* superpõem-se mais eficazmente. Como resultado, a separação de energia entre os orbitais σ_{2s} e σ^*_{2s} é maior que para os OMs derivados do 1*s*. Entretanto, os orbitais 1*s* de Li são tão mais baixos em energia que os orbitais 2*s*, que o OM antiligante σ^*_{1s} mesmo assim está abaixo do OM ligante σ_{2s}.

Cada átomo de Li tem três elétrons, de forma que seis elétrons devem ser colocados nos OMs de Li_2. Como mostrado na Figura 9.36, eles ocupam os OMs σ_{1s}, σ^*_{1s} e σ_{2s}, cada um com dois elétrons. Existem quatro elétrons nos orbitais ligantes e dois nos orbitais antiligantes, logo a ordem de ligação é igual a 1. A molécula tem ligação simples, em concordância com sua estrutura de Lewis.

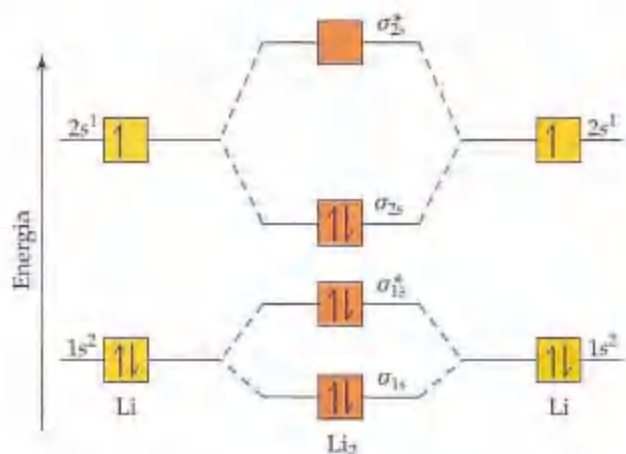



Figura 9.36 Diagrama de níveis de energia para a molécula de Li_2.

Uma vez que ambos os OMs σ_{1s} e σ^*_{1s} de Li_2 estão completamente preenchidos, os orbitais 1s praticamente não contribuem com a ligação. A ligação simples deve-se à interação dos orbitais de valência 2s nos átomos de Li. Esse exemplo ilustra a regra geral de que *os elétrons de cerne não contribuem significativamente para a ligação na formação da molécula*. A regra é equivalente a usar apenas os elétrons de valência quando desenhamos as estruturas de Lewis. Portanto, não precisamos considerar daqui para frente os orbitais 1s quando abordarmos as moléculas diatômicas do segundo período.

A descrição do OM de Be_2 segue sem dificuldades a partir do diagrama de níveis de energia para Li_2. Cada átomo de Be tem quatro elétrons ($1s^22s^2$), de forma que devemos colocar oito elétrons nos orbitais moleculares. Assim, preenchemos completamente os OMs σ_{1s}, σ^*_{1s}, σ_{2s} e σ^*_{2s}. Temos um número igual de elétrons ligantes e antiligantes, tornando a ordem de ligação igual a 0. De acordo com essa análise, Be_2 não existe.

Orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos 2*p*

Antes que possamos considerar as moléculas restantes do segundo período, devemos olhar os OMs que resultam da combinação dos orbitais atômicos 2*p*. A interação entre os orbitais *p* é mostrada na Figura 9.37, onde escolhemos arbitrariamente o eixo *z* como o eixo internuclear. Os orbitais $2p_z$ orientam-se frontalmente. Da mesma forma como fizemos com os orbitais *s*, podemos combinar os orbitais $2p_z$ de duas maneiras. Uma combinação concentra densidade eletrônica entre os núcleos e é, portanto, um orbital molecular ligante. A outra combinação exclui densidade eletrônica da região de ligação; é um orbital molecular antiligante. Em cada um desses OMs a densidade eletrônica localiza-se ao longo da linha que contém os núcleos, sendo eles orbitais moleculares σ: σ_{2p} e σ^*_{2p}.

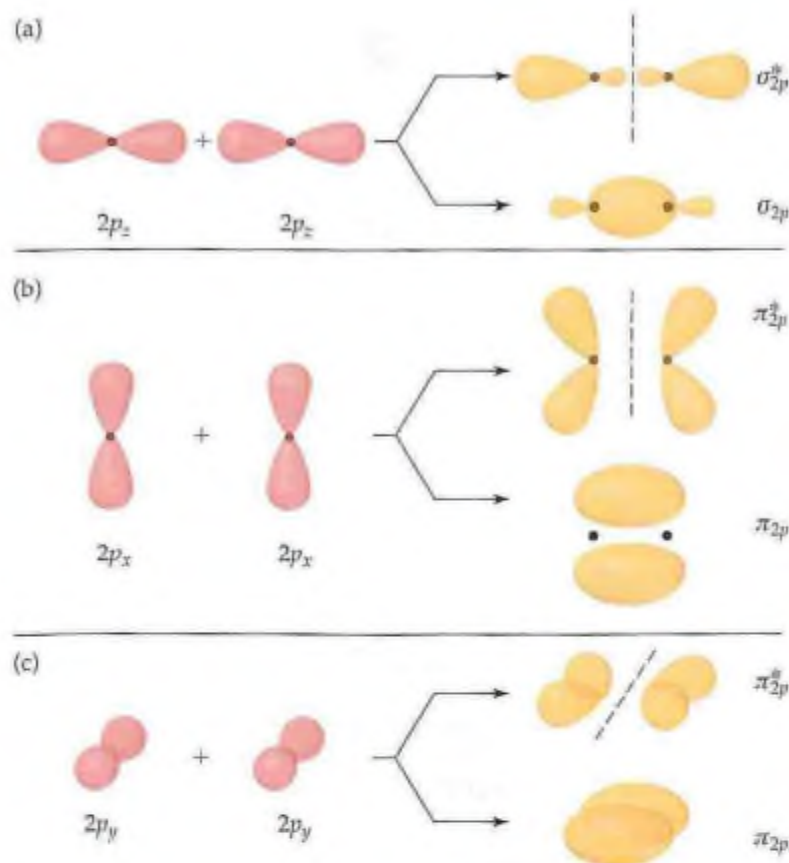
Os outros orbitais 2*p* superpõem-se lateralmente e concentram densidade eletrônica em lados opostos da linha que contém o núcleo. Os OMs desses tipos são chamados **orbitais moleculares pi** (π). Obtemos um OM π combinando os orbitais atômicos $2p_x$ e um outro a partir dos orbitais atômicos $2p_y$. Esses dois orbitais moleculares π_{2p} têm a mesma energia; são degenerados. Similarmente, obtemos dois OMs antiligantes π^*_{2p}.

Os orbitais $2p_z$ nos dois átomos apontam diretamente um para o outro. Dessa forma, a superposição de dois orbitais $2p_z$ é maior que para os orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Assim, a partir da regra 3 esperamos que o OM σ_{2p} seja de energia mais baixa (mais estável) que os OMs π_{2p}. Igualmente, o OM σ^*_{2p} deverá ter energia maior (menos estável) que os OMs π^*_{2p}.

Configurações eletrônicas para B_2 até Ne_2

Temos, independentemente, até aqui considerado os OMs que resultam dos orbitais *s* (Figura 9.33) e dos orbitais *p* (Figura 9.37). Podemos combinar esses orbitais para construir um diagrama de níveis de energia (Figura 9.38) para moléculas diatômicas homonucleares dos elementos do boro até o neônio; todos eles têm orbitais atômicos de valência 2*s* e 2*p*. As seguintes características do diagrama são notáveis:

1. Os orbitais atômicos 2*s* têm menor energia que os orbitais atômicos 2*p*. (Seção 6.7) Conseqüentemente, ambos os orbitais moleculares que resultam dos orbitais 2*s*, o ligante σ_{2s} e antiligante σ^*_{2s} têm menor energia que o OM de mais baixa energia que é derivado dos orbitais atômicos 2*p*.
2. A superposição de dois orbitais $2p_z$ é maior que as dos dois orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Como conseqüência, o OM ligante σ_{2p} é mais baixo em energia que os OMs π_{2p}, e o OM antiligante σ^*_{2p} é mais alto em energia que os OMs π^*_{2p}.

Figura 9.37 Representações de superfície limite dos orbitais moleculares formados pelos orbitais $2p$ dos dois átomos. Cada vez que combinamos dois orbitais atômicos, obtemos dois OMs: um ligante e um antiligante. Em (a) os orbitais p superpõem-se frontalmente para formar OMs σ e σ^*. Em (b) e (c) eles superpõem-se lateralmente para formar OMs π e π^*.

3. Ambos os orbitais moleculares π_{2p} e π^*_{2p} são *duplamente degenerados*, isto é, existem dois orbitais moleculares degenerados de cada tipo.

Antes de podermos adicionar elétrons ao diagrama de níveis de energia na Figura 9.38, existe mais um efeito que devemos observar. Temos construído os diagramas considerando que não existe interação entre o orbital $2s$ de um átomo e os orbitais $2p$ do outro. Essas interações afetam a energia dos orbitais moleculares σ_{2s} e σ_{2p} de tal forma que esses OMs separam-se mais em energia, o σ_{2s} cai em energia e o σ_{2p} sobe em energia (Figura 9.40). Essas interações $2s$-$2p$ são fortes o suficiente para que a ordem energética dos OMs possa ser alterada: *para B_2, C_2 e N_2 o OM σ_{2p}* tem maior energia que o *OMs π_{2p}. Para o O_2, F_2 e Ne_2, o OM* σ_{2p} tem menor energia que o *OMs* π_{2p}.

Figura 9.38 Diagrama de níveis de energia para os OMs das moléculas diatômicas homonucleares do segundo período. O diagrama supõe que não exista interação entre o orbital atômico $2s$ em um átomo e os orbitais atômicos $2p$ no outro, e os experimentos mostram que ele serve tão-somente para O_2, F_2 e Ne_2.

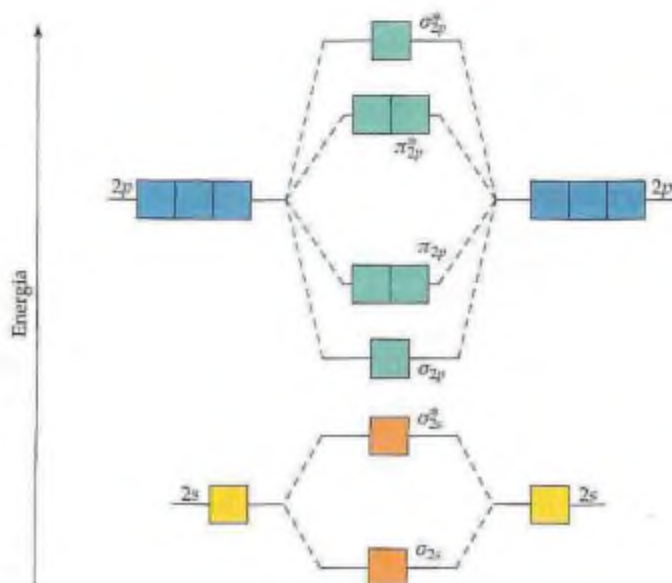



Figura 9.39 Superposição entre um orbital 2*s* em um átomo de molécula diatômica e o orbital $2p_z$ em outro átomo. Essas interações 2*s*–2*p* podem alterar a ordem energética dos OMs da molécula.

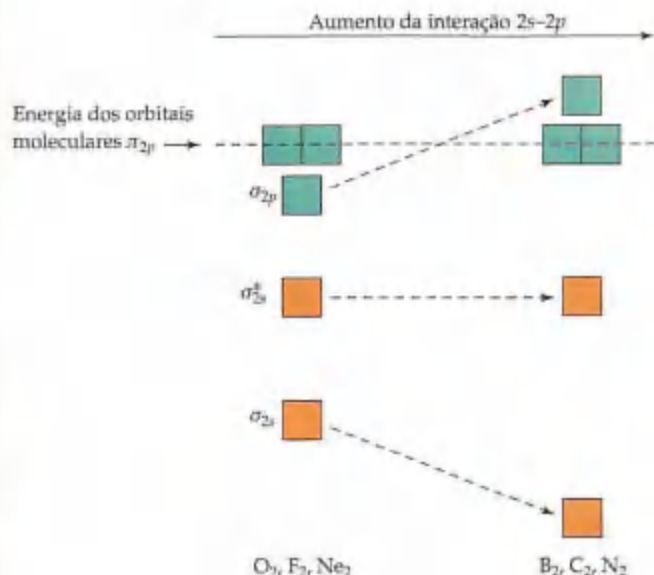
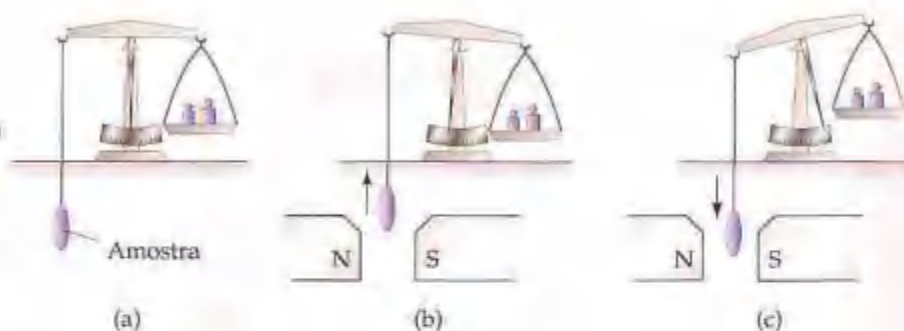



Figura 9.40 Quando os orbitais 2*s* e 2*p* interagem, o OM σ_{2s} diminui em energia e o σ_{2p} aumenta. Para O_2, F_2 e Ne_2, a interação é pequena e o OM σ_{2p} permanece com menor energia que o OMs π_{2p}, como mostrado na Figura 9.38. Para B_2, C_2 e N_2, a interação 2*s*–2*p* é grande o suficiente para que o OM σ_{2p} aumente acima dos OMs π_{2p}, como mostrado mais à direita.

Dada a ordem de energia dos orbitais moleculares, é uma questão simples determinar as configurações eletrônicas para as moléculas diatômicas de B_2 até Ne_2. Por exemplo, um átomo de boro tem três elétrons de valência. (Lembre-se de que precisamos considerar os elétrons mais internos do 1*s*.) Assim, para B_2 devemos colocar seis elétrons nos OMs. Quatro destes ocuparão por completo os orbitais moleculares σ_{2s} e σ^*_{2s}, levando à inexistência de ligação líquida. Os dois últimos elétrons são colocados nos OMs ligantes π_{2p}; um é colocado em cada OM π_{2p} com o mesmo spin. Dessa forma, o B_2 tem ordem de ligação igual a 1. Cada vez que nos movermos para a direita no segundo período, mais dois elétrons deverão ser colocados no diagrama. Por exemplo, movendo-se para C_2, temos mais dois elétrons que em B_2, e esses elétrons serão colocados nos OMs π_{2p}, preenchendo-os completamente. As configurações eletrônicas e as ordens de ligação para as moléculas diatômicas de B_2 até Ne_2 são dadas na Figura 9.41.

Interações 2*s*–2*p* grandes				Interações 2*s*–2*p* pequenas			
	B_2	C_2	N_2		O_2	F_2	Ne_2
σ^*_{2p}				σ^*_{2p}			⇅
π^*_{2p}				π^*_{2p}	↑ ↑	⇅ ⇅	⇅ ⇅
σ_{2p}			⇅	π_{2p}	⇅ ⇅	⇅ ⇅	⇅ ⇅
π_{2p}	↑ ↑	⇅ ⇅	⇅ ⇅	σ_{2p}	⇅	⇅	⇅
σ^*_{2s}	⇅	⇅	⇅	σ^*_{2s}	⇅	⇅	⇅
σ_{2s}	⇅	⇅	⇅	σ_{2s}	⇅	⇅	⇅
Ordem de ligação	1	2	3		2	1	0
Entalpia de ligação (kJ/mol)	290	620	941		495	155	—
Comprimento de ligação (Å)	1,59	1,31	1,10		1,21	1,43	—
Comportamento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético		Paramagnético	Diamagnético	—

Figura 9.41 Configurações eletrônicas de orbitais moleculares e alguns dados experimentais para várias moléculas diatômicas do segundo período.

Figura 9.42 Experimentos para determinar as propriedades magnéticas de uma amostra. (a) A amostra é primeiro pesada na ausência de campo magnético. (b) Quando se aplica um campo, uma amostra diamagnética tende a mover-se para fora do campo e, portanto, parece ter massa menor. (c) Uma amostra paramagnética é puxada para o interior do campo e, portanto, parece ganhar massa. O paramagnetismo é um efeito muito maior que o diamagnetismo.

Configurações eletrônicas e propriedades moleculares

O comportamento de uma substância em certo campo magnético fornece uma compreensão clara da distribuição de seus elétrons. As moléculas com um ou mais elétrons desemparelhados são atraídas para um campo magnético. Quanto mais elétrons desemparelhados em uma espécie, mais forte serão as forças de atração. Esse tipo de comportamento magnético é chamado **paramagnetismo**.

As substâncias que não têm elétrons desemparelhados são fracamente repelidas por um campo magnético. Essa propriedade é chamada **diamagnetismo**. O diamagnetismo é um efeito muito mais fraco que o paramagnetismo. Um método direto para medir as propriedades magnéticas de uma substância, ilustrado na Figura 9.42, envolve pesar a substância na presença e na ausência de campo magnético. Se a substância for paramagnética, ela parecerá pesar mais no campo magnético; se ela for diamagnética, parecerá pesar menos. Os comportamentos magnéticos observados para as moléculas diatômicas dos elementos do segundo período estão de acordo com as configurações eletrônicas mostradas na Figura 9.41.

As configurações eletrônicas podem também ser relacionadas com as distâncias de ligação e entalpias de ligação das moléculas. (Seção 8.8) À proporção que a ordem de ligação aumenta, as distâncias de ligação diminuem e as entalpias aumentam. N_2, por exemplo, cuja ordem de ligação é 3, tem a distância de ligação mais curta e a maior entalpia de ligação. A molécula de N_2 não reage facilmente com outras substâncias para formar compostos nitrogenados. A maior ordem de ligação da molécula ajuda a explicar sua excepcional estabilidade. Devemos observar também, entretanto, que as moléculas com as mesmas ordens de ligação *não* têm as mesmas distâncias de ligação e entalpias de ligação. A ordem de ligação é somente um fator influenciando nessas propriedades. Outros fatores incluem as cargas nucleares e a extensão da superposição dos orbitais.

A ligação na molécula do dioxigênio, O_2, é especialmente interessante. A respectiva estrutura de Lewis mostra uma ligação dupla e um completo emparelhamento de elétrons:

$$\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{\underset{..}{O}}$$

A curta distância de ligação O — O (1,21 Å) e a relativamente alta entalpia de ligação (495 kJ/mol) estão de acordo com a presença de uma ligação dupla. Contudo, a molécula supostamente contém dois elétrons desemparelhados. O paramagnetismo do O_2 é demonstrado na Figura 9.43. Apesar de a estrutura de Lewis falhar em responder pelo paramagnetismo de O_2, a teoria do orbital molecular determina corretamente que existem dois elétrons desemparelhados nos orbitais π^*_{2p} da molécula (Figura 9.41). A descrição do OM também indica corretamente uma ordem de ligação igual a 2.

Indo de O_2 para F_2 adicionamos mais dois elétrons, preenchendo completamente os OMs π^*_{2p}. Assim, espera-se que F_2 seja diamagnético e tenha uma ligação simples F — F, de acordo com sua estrutura de Lewis. Finalmente, a adição de mais dois elétrons faz Ne_2 preencher completamente todos os OMs ligantes e antiligantes; em conseqüência, a ordem de ligação de Ne_2 é zero, e espera-se que a molécula não exista.

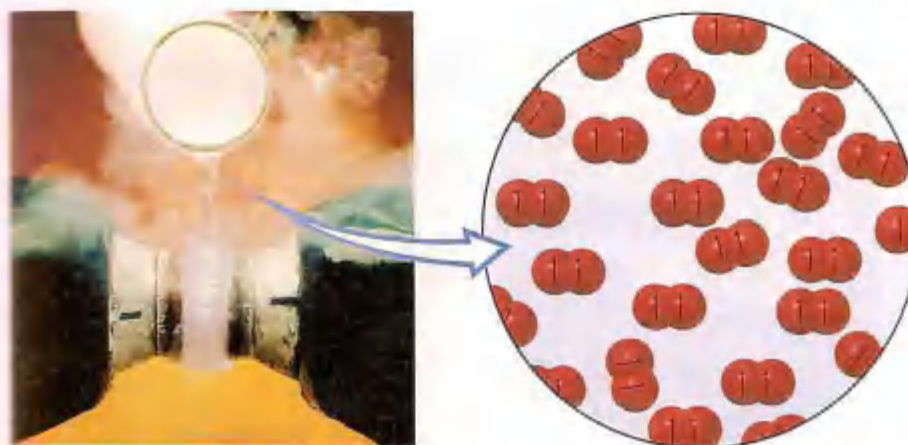



Figura 9.43 O_2 líquido derramado entre os pólos de um eletroímã. Uma vez que cada molécula de O_2 contém dois elétrons desemparelhados, O_2 é paramagnético. Por isso, é atraído para o campo magnético e forma uma ponte entre os pólos do eletroímã.

COMO FAZER 9.9

Determine as seguintes propriedades de O_2^+: **(a)** número de elétrons desemparelhados; **(b)** ordem de ligação; **(c)** entalpia de ligação e comprimento de ligação.

Solução

Análise e Planejamento: para determinar as propriedades solicitadas, devemos determinar o número de elétrons em O_2^+ e, em seguida, escrever o diagrama de OM. Os elétrons desemparelhados são aqueles sem um companheiro de spin oposto. A ordem de ligação é a metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e antiligantes. Após calcular a ordem de ligação, podemos compará-la com moléculas similares na Figura 9.41 para estimar a entalpia e o comprimento de ligação.

Resolução: **(a)** O íon O_2^+ tem 11 elétrons de valência, um a menos que O_2. O elétron removido de O_2 para formar O_2^+ é um dos dois elétrons desemparelhados π^* (veja Figura 9.41). Portanto, O_2^+ tem apenas um elétron desemparelhado.

(b) A molécula tem oito elétrons ligantes (o mesmo número do O_2) e três elétrons antiligantes (um a menos que o O_2). Portanto, sua ordem de ligação é:

$$\text{Ordem de ligação} = \tfrac{1}{2}(8 - 3) = 2\tfrac{1}{2}$$

(c) A ordem de ligação de O_2^+ está entre aquela para O_2 (ordem de ligação 2) e a do N_2 (ordem de ligação 3). Assim, a entalpia de ligação e o comprimento de ligação devem estar entre aqueles de O_2 e de N_2, aproximadamente 720 kJ/mol e 1,15 Å, respectivamente. A entalpia de ligação e o comprimento de ligação observados para o íon são 625 kJ/mol e 1,123 Å, respectivamente.

PRATIQUE

Determine as propriedades magnéticas e a ordem de ligação para **(a)** o íon peróxido, O_2^{2-}; **(b)** o íon acetileto, C_2^{2-}.

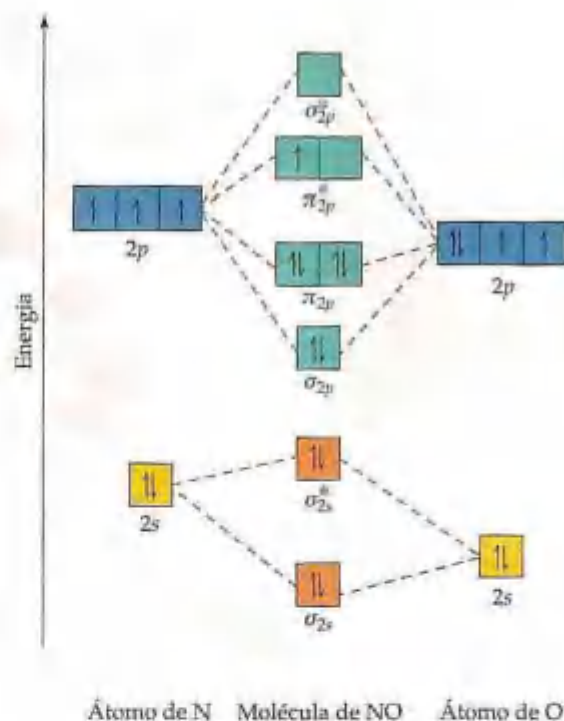
Respostas: **(a)** diamagnético, 1; **(b)** diamagnético, 3.

Moléculas diatômicas heteronucleares

A molécula NO é uma molécula diatômica heteronuclear, ou seja, contém dois elementos diferentes. Tem sido mostrado que ela controla várias funções importantes no organismo. Este a usa, por exemplo, para relaxar os músculos, matar células estranhas e reforçar a memória. Antes de 1987 não se suspeitava que ela tinha um importante papel no metabolismo humano porque o NO tem um número ímpar de elétrons e é altamente reativo. A molécula tem 11 elétrons de valência, e duas possíveis estruturas de Lewis podem ser desenhadas. Aquela com as cargas formais mais baixas coloca o elétron ímpar no átomo de nitrogênio:

$$\dot{\text{N}}{=}\ddot{\text{O}} \longleftrightarrow \overset{-1}{\ddot{\text{N}}}{=}\overset{+1}{\dot{\text{O}}}$$

Ambas as estruturas indicam a presença de ligação dupla, mas o comprimento de ligação experimental (1,15 Å) sugere uma ordem de ligação maior (Tabela 8.5). Como tratamos o NO usando o modelo de OM?

Figura 9.44 Diagrama de energia de OM para NO.

Se os átomos em uma molécula diatômica heteronuclear não diferirem tanto em suas eletronegatividades, a descrição de seus OMs lembrarão os das moléculas diatômicas homonucleares. O diagrama de OM para NO está mostrado na Figura 9.44. Os orbitais atômicos do átomo mais eletronegativo de O têm energia ligeiramente menor que os de N. Contudo, o diagrama de níveis de energia de OM é tratado de forma muito similar que para molécula diatômica homonuclear. Existem oito elétrons ligantes e três antiligantes, fornecendo uma ordem de ligação de $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$, que está mais de acordo com o experimento do que a estrutura de Lewis.

A química no trabalho Corantes orgânicos

A química da cor tem fascinado as pessoas desde os tempos antigos. As cores brilhantes ao seu redor — as das roupas e dos alimentos que você come — são relativas à absorção seletiva de luz pelos produtos químicos. A luz excita os elétrons nas moléculas. Em uma figura, podemos visualizar a luz excitando os elétrons de um orbital molecular preenchido para um vazio de energia mais alta. Como os OMs têm energias definidas, apenas a luz de comprimentos de onda específicos pode excitar os elétrons. A situação é análoga àquela dos espectros de linhas. (Seção 6.3) Se o comprimento de onda apropriado para excitar os elétrons está na parte visível do espectro eletromagnético, a substância aparecerá colorida: determinados comprimentos de onda de luz branca são absorvidos, outros não são. A luz vermelha de sinais luminosos de tráfego aparece vermelha porque só ela é transmitida através das lentes. Os outros comprimentos de onda da luz visível são absorvidos por elas.

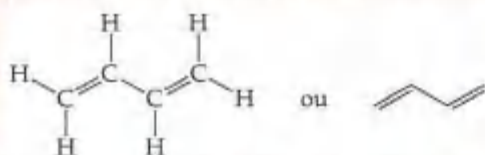
Ao usar a teoria do orbital molecular para discutir as absorções de luz pelas moléculas, podemos nos ater a dois OMs em particular. O *orbital molecular ocupado mais alto* (HOMO) é o OM de energia mais alta que contém elétrons. O *orbital molecular desocupado mais baixo* (LUMO) é o OM de mais baixa energia que contém elétrons. Em N_2, por exemplo, o HOMO é o OM π_{2p} e o LUMO é o OM π^*_{2p} (Figura 9.41). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO — conhecida como a lacuna HOMO-LUMO — está relacionada com o mínimo de energia necessário para excitar um elétron em uma molécula. As substâncias incolores ou brancas geralmente têm uma lacuna HOMO-LUMO grande, de maneira que a luz visível não tem energia suficiente para excitar um elétron a um nível mais alto. O mínimo de energia necessário para excitar um elétron em N_2 corresponde à luz com comprimento de onda menor que 200 nm, que é bem distante na parte ultravioleta do espectro (Figura 6.4). Como resultado, N_2 não pode absorver nenhuma luz visível e, por isso, é incolor.

Muitas cores ricas são produzidas por *corantes orgânicos*, moléculas orgânicas que absorvem fortemente comprimentos de onda selecionados de luz visível. Os corantes são mais conhecidos como substâncias usadas para fornecer cores vibrantes aos tecidos. Eles também são utilizados em filmes fotográficos coloridos e em novas aplicações de alta tecnologia, como os discos compactos chamados discos CD-R (Figura 9.45). Em um disco CD-R uma fina camada de corante orgânico transparente é prensada entre uma superfície refletiva e um polímero transparente e rígido. Os dados são 'queimados' no disco CD-R por um laser. Quando o laser atinge a tintura, as moléculas do corante absorvem luz, mudando a estrutura, e tornam-se opacas. A produção seletiva desses

Figura 9.45 Os corantes possuem uma ampla variedade de aplicações importantes, desde o tingimento de tecidos (à esquerda) até a produção de filmes fotográficos e CDs graváveis para o armazenamento de dados digitais (CD-R).

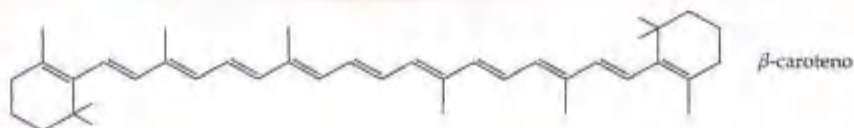
'buracos' opacos no disco CD-R fornece-lhe a capacidade de armazenar dados na forma binária ('transparente' e 'opaco'). Como a estrutura do corante é irreversivelmente alterada quando os dados são escritos no disco, esses dados só podem ser escritos uma vez em qualquer parte determinada do disco.

Os corantes orgânicos contêm extensivamente elétrons π deslocalizados. As moléculas contêm átomos predominantemente hibridizados sp^2, como os átomos de carbono no benzeno (Figura 9.28). Isso deixa um orbital p não-hibridizado em cada átomo para formar ligações π com átomos vizinhos. Os orbitais p estão arranjados de tal forma que os elétrons podem estar deslocalizados pela molécula inteira; dizemos que as ligações π são *conjugadas*. A lacuna HOMO-LUMO em tais moléculas decresce à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. O butadieno (C_4H_6), por exemplo, tem ligações carbono–carbono duplas e simples alternadas:

H H H H H H — C=C—C=C — ou

A representação da direita é a notação simplificada que os químicos usam para moléculas orgânicas. Existem átomos de carbono implícitos no final dos três segmentos retos e há, também, implícitos, átomos de hidrogênio suficientes para perfazer um total de quatro ligações em cada carbono. O butadieno é plano, de forma que os orbitais p não-hibridizados no carbono estão apontando na mesma direção. Os elétrons π estão deslocalizados entre os quatro átomos de carbono, e diz-se que as duplas ligações estão *conjugadas*.

Como o butadieno tem apenas duas duplas ligações conjugadas, ele tem uma lacuna HOMO-LUMO razoavelmente grande. O butadieno absorve luz a 217 nm, bem dentro da região do ultravioleta do espectro. Portanto, ele é incolor. Se nos mantivermos adicionando novas ligações duplas conjugadas, a lacuna HOMO-LUMO mantém-se em diminuição até que a luz visível seja absorvida. O β-caroteno, por exemplo, é a principal substância responsável pela cor laranja das cenouras.

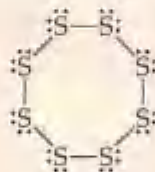
O β-caroteno contém 11 ligações duplas conjugadas; seus elétrons π estão extensivamente deslocalizados. Ele absorve luz de comprimento de onda de 500 nm, no meio da região do visível do espectro. O corpo humano converte o β-caroteno em vitamina A, que por sua vez é convertida em retinal, um componente da *rodopsina*, encontrado na retina dos olhos. (Veja o quadro "A química e a vida" na Seção 9.6). A absorção de luz visível pela rodopsina é a principal razão pela qual a luz 'visível' é realmente visível. Portanto, parece existir uma boa base para a máxima de que comer cenouras é bom para a visão.

β-caroteno

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O enxofre elementar é um sólido amarelo que consiste em moléculas de S_8. A estrutura da molécula de S_8 é um anel de oito membros pregueado (Figura 7.28). O aquecimento de enxofre elementar a altas temperaturas produz moléculas gasosas de S_2:

$$S_8(s) \longrightarrow 4S_2(g)$$

(a) Com respeito à estrutura eletrônica, qual elemento no segundo período da tabela periódica é mais similar ao enxofre? **(b)** Use o modelo RPENV para determinar os ângulos de ligação S — S — S no S_8 e a hibridização do S no S_8. **(c)** Use a teoria do OM para determinar a ordem de ligação enxofre-enxofre em S_2. É esperado que essa molécula seja diamagnética ou paramagnética? **(d)** Use as entalpias de ligação média (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia na reação que acabamos de descrever. A reação é exotérmica ou endotérmica?

Solução **(a)** O enxofre é um elemento do grupo 6A com uma configuração $[Ne]3s^2 3p^4$. A intenção é de que ele seja muito similar eletronicamente ao oxigênio (configuração eletrônica $[He]2s^2 2p^4$), que está imediatamente acima dele na tabela periódica. (Capítulo 7, Introdução) **(b)** A estrutura de Lewis de S_8 é mostrada a seguir.

Existe uma ligação simples entre cada par de átomos de enxofre e dois elétrons não-ligantes em cada átomo de S. Portanto, vemos quatro domínios de elétrons ao redor de cada átomo, e esperaríamos um arranjo tetraédrico correspondendo a uma hibridização sp^3. (Seções 9.2 e 9.5) Por causa dos pares não-ligantes, esperaremos os ângulos S — S — S sejam menores que 109,5°, o ângulo do tetraedro. Experimentalmente, o S — S — S em S_8 é 108°, em boa concordância com essa previsão. Interessante é que se S_8 fosse um anel plano (como uma placa de parada obrigatória), ele teria ângulos de 135°. Em vez disso, o anel de S_8 dobra-se para acomodar os ângulos menores determinados pela hibridização sp^3. **(c)** Os OMs de S_2 são similares de O_2, apesar de que os OMs para S_2 são construídos a partir dos orbitais atômicos 3s e 3p do enxofre. Além disso, S_2 tem o mesmo número de elétrons de valência de O_2. Portanto, por analogia a essa abordagem de O_2, esperaríamos que S_2 tivesse uma ordem de ligação igual a 2 (ligação dupla) e fosse paramagnético com dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares π^*_{3p} de S_2. (Seção 9.8) **(d)** Estamos considerando a reação na qual uma molécula de S_8 quebra-se em quatro moléculas de S_2. A partir dos itens (b) e (c), vemos que S_8 tem ligações simples S — S e S_2 ligações duplas S ═ S. Dessa forma, durante o curso da reação, estamos quebrando oito ligações simples S — S e formando quatro ligações duplas S ═ S. Podemos estimar a entalpia de reação usando a Equação 8.12 e as entalpias médias de ligação na Tabela 8.4:

$$\Delta H_r = 8E(S - S) - 4E(S = S) = 8(266\ kJ) - 4(418\ kJ) = +456\ kJ$$

Em virtude de $\Delta H_r > 0$, a reação é endotérmica. (Seção 5.4) O valor muito positivo de ΔH sugere que são necessárias altas temperaturas para que a reação ocorra.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 9.1 As formas tridimensionais e os tamanhos das moléculas são determinados pelos respectivos **ângulos de ligação** e comprimentos de ligação. As moléculas com um átomo central A rodeadas de n átomos B, denominada AB_n, adotam um número de diferentes formas geométricas, dependendo do valor de n e dos átomos em particular que estão envolvidos. Na grande maioria dos casos, essas geometrias estão relacionadas com cinco formas básicas (linear, piramidal trigonal, tetraédrica, bipiramidal trigonal e octaédrica).

Seção 9.2 O **modelo de repulsão do par de elétrons do nível de valência (RPENV)** racionaliza as geometrias moleculares com base nas repulsões entre os **domínios de elétrons**, que são regiões ao redor de um átomo central nas quais os elétrons são prováveis de ser encontrados. Tanto os **pares ligantes** de elétrons, que são os envolvidos nas ligações, quanto os **pares não-ligantes**, também chamados pares solitários, criam domínios de elétrons ao redor de um átomo. De acordo com o modelo RPENV, os domínios dos elétrons orientam a si próprios para minimizar as repulsões eletrostáticas, isto é, eles permanecem tão afastados entre si quanto possível. Os domínios de elétrons dos pares não-ligantes exercem repulsões ligeiramente maiores que as exercidas por pares ligantes, que levam a determinadas posições preferenciais para os pares não-ligantes e a desvios dos valores idealizados para os ângulos de ligação. Os domínios de elétrons de ligações múltiplas exercem repulsões muito maiores que as exercidas por ligações simples. O arranjo dos domínios de elétrons ao redor do átomo central é chamado **geometria do domínio do elétron** ou **arranjo**; o arranjo dos átomos é chamado **geometria molecular**.

Seção 9.3 O momento de dipolo de uma molécula poliatômica depende da soma vetorial dos momentos de dipolos associados com as ligações individuais, chamados **dipolos de ligação**. Determinadas formas moleculares, como AB_2 linear e AB_3 trigonal plana

ntem que os dipolos de ligação se cancelem, produ- uma molécula apolar, aquela cujo momento de lo é zero. Em outras formas geométricas, como AB_2 ular e AB_3 piramidal trigonal, os dipolos de ligação se cancelam e a molécula será polar (isto é, terá um mento dipolar diferente de zero).

Seção 9.4 A **teoria de ligação de valência** é uma ex- são da idéia de Lewis sobre ligações de pares de elé- ns. Na teoria de ligação de valência, as ligações alentes são formadas quando orbitais atômicos nos os vizinhos **se superpõem**. A região de superposi- é uma região conveniente para dois elétrons por cau- de suas atrações pelos núcleos. Quanto maior a su- posição entre dois orbitais, mais forte é a ligação mada.

Seção 9.5 Para estender as idéias da teoria de liga- de valência às moléculas poliatômicas, devemos vi- zar a mistura dos orbitais *s*, *p*, e algumas vezes *d*, formar **orbitais híbridos**. O processo de **hibridiza-** leva a orbitais atômicos que têm lóbulo grande dire- ado para superpor a orbitais em outros átomos a de haver uma ligação. Os orbitais híbridos podem bém acomodar pares não-ligantes. Um modo parti- de hibridização pode estar associado a cada uma cinco formas comuns de arranjos (linear = sp; trigo- plana = sp^2; tetraédrica = sp^3; bipiramidal trigonal = e octaédrica = sp^3d^2).

Seção 9.6 Ligações covalentes nas quais a densida- eletrônica localiza-se ao longo da linha conectando átomos (eixo internuclear) são chamadas **ligações ma (σ)**. Elas também podem ser formadas pelas su- posições paralelas dos orbitais *p*. Tal ligação é cha- **ligação pi** (π). Uma dupla ligação, tal como C_2H_4, iste em uma ligação σ e uma π; uma tripla ligação, a de C_2H_2, consiste em uma ligação σ e duas liga- π. A formação de uma ligação π requer que as mo- as adotem orientação específica; os dois grupos em C_2H_4, por exemplo, devem se localizar no mes- plano. Como conseqüência, a presença de ligações π duz rigidez nas moléculas. Em moléculas que têm ções múltiplas e mais de uma estrutura de ressonân- como C_6H_6, as ligações π são **deslocalizadas**, isto é, ligações π estão espalhadas entre vários átomos.

Seção 9.7 A **teoria do orbital molecular** é outro mo- usado para descrever as ligações nas moléculas. sse modelo os elétrons existem em estados de ener- permitidos chamados de **orbitais moleculares (OMs)**. s orbitais podem estar espalhados entre todos os tos de uma molécula. Como um orbital atômico, rbital molecular tem energia definida e pode aco- dar dois elétrons de spins opostos. A combinação de dois orbitais atômicos leva à formação de dois OMs, um de mais baixa energia e outro de mais alta, relativo à energia dos orbitais atômicos. O OM de menor energia concentra densidade de carga na região entre os núcleos e é chamado **orbital molecular ligante**. O OM de maior energia exclui os elétrons da região entre os núcleos e é chamado **orbital molecular antiligante**. A ocupação de orbitais moleculares ligantes favorece a formação da liga- ção, enquanto a ocupação do orbital molecular antiligan- te é desfavorável. Os OMs ligantes e antiligantes formados pela combinação de orbitais *s* são **orbitais moleculares sigma** (σ); como as ligações σ, eles se loca- lizam no eixo internuclear.

A combinação de orbitais atômicos e as energias re- lativas dos orbitais moleculares são mostradas por um **diagrama de nível de energia** (ou **orbital molecular**). Quando um número apropriado de elétrons é colocado nos OMs, podemos calcular a **ordem de ligação** de uma ligação, que é a metade da diferença entre o número de elétrons nos OMs ligantes e o número de elétrons nos OMs antiligantes. Uma ordem de ligação igual a 1 cor- responde a uma ligação simples, e assim por diante. Ordens de ligação podem ser números fracionários.

Seção 9.8 Os elétrons nos orbitais mais internos não contribuem para a ligação entre os átomos, assim uma descrição de orbital molecular geralmente precisa tão-somente de considerar os elétrons nos subníveis mais externos. No intuito de descrever os orbitais mole- culares de uma molécula diatômica homonuclear do se- gundo período, precisamos considerar os OMs que podem ser formados pela combinação dos orbitais *p*. Os orbitais *p* que apontam diretamente para o outro po- dem formar OMs σ ligante e σ^* antiligante. Os orbitais *p* orientados perpendicularmente ao eixo internuclear combinam-se para formar **orbitais moleculares pi** (π). Em moléculas diatômicas os orbitais moleculares π ocorrem como pares de OMs degenerados (de mesma energia) ligante e antiligante. Supõe-se que o OM ligan- te σ_{2p} tem menor energia que os OMs π_{2p} ligante devido a maior superposição. Essa ordem é invertida em B_2, C_2 e N_2 por causa da interação entre os orbitais atômicos 2*s* e 2*p*.

A descrição do orbital molecular das moléculas dia- tômicas do segundo período leva às ordens de ligação que estão de acordo com as estruturas de Lewis dessas moléculas. Além disso, o modelo determina correta- mente que O_2 deve exibir **paramagnetismo**, atração de uma molécula pelo campo magnético relativa a elétrons desemparelhados. As moléculas nas quais todos os elé- trons estão emparelhados exibem **diamagnetismo**, re- pulsão fraca do campo magnético.

Exercícios

Formas moleculares; o modelo RPENV

9.1 As moléculas BF_3 e SO_3 são descritas como trigonais planas. Essa informação define completamente seus ângulos de ligação?

9.2 O metano (CH_4) e o íon perclorato (ClO_4^-) são descritos como tetraédricos. O que isso indica sobre seus ângulos de ligação?

9.3 **(a)** O que significa o termo *domínio de elétron*? **(b)** Explique de que modo os domínios de elétrons se comportam como os balões da Figura 9.5. Por que eles fazem isso?

9.4 **(a)** Como se determina o número de domínios de elétrons em uma molécula ou íon? **(b)** Qual é a diferença entre um *domínio de elétron ligante* e um *domínio de elétron não-ligante*?

9.5 Descreva a geometria de domínios de elétrons característica de cada um dos seguintes números de domínios de elétrons ao redor de um átomo central: **(a)** 3; **(b)** 4; **(c)** 5; **(d)** 6.

9.6 Indique o número de domínios de elétrons ao redor de um átomo central, dados os seguintes ângulos entre eles: **(a)** 120°; **(b)** 180°; **(c)** 109,5°; **(d)** 90°.

9.7 Qual é a diferença entre o arranjo e a geometria molecular de uma molécula? Use a molécula de amônia como exemplo em sua argumentação.

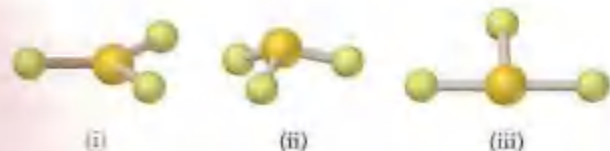
9.8 Uma molécula AB_3 é descrita como tendo um arranjo bipiramidal trigonal. Quantos domínios não-ligantes há no átomo A? Explique.

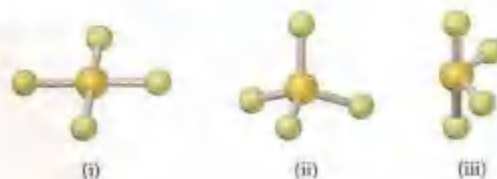
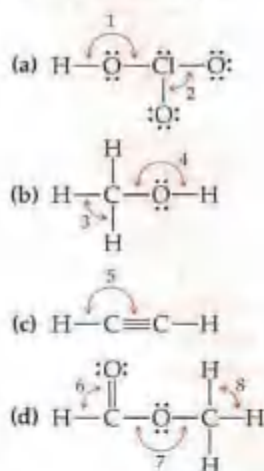
9.9 Dê o arranjo e a geometria molecular de uma molécula que tem os seguintes domínios de elétrons em seu átomo central: (a) quatro domínios ligantes e nenhum domínio não-ligante; **(b)** três domínios ligantes e dois domínios não-ligantes; **(c)** cinco domínios ligantes e um domínio não-ligante.

9.10 Quais são o arranjo e a geometria molecular de uma molécula que tem os seguintes domínios de elétrons em seu átomo central: **(a)** três domínios ligantes e nenhum domínio não-ligante; **(b)** três domínios ligantes e um domínio não-ligante; **(c)** dois domínios ligantes e três domínios não-ligantes.

9.11 Desenhe a estrutura de Lewis para cada um dos seguintes íons ou moléculas e determine seu arranjo e sua geometria molecular: **(a)** H_3O^+; **(b)** SCN^-; **(c)** CS_2; **(d)** BrO_3^-; **(e)** SeF_4; **(f)** ICl_4^-.

9.12 Dê o arranjo e a geometria molecular para as seguintes moléculas e íons: **(a)** N_2O (N central); **(b)** SO_3; **(c)** PCl_3; **(d)** NH_2Cl; **(e)** BrF_5; **(f)** KrF_2.

9.13 A figura a seguir mostra desenhos de bola e palito de três formas possíveis de uma molécula de AF_3. **(a)** Para cada uma das formas, dê o arranjo no qual a geometria molecular é baseada. **(b)** Para cada forma, quantos domínios de elétrons não-ligantes existem no átomo A? **(c)** Qual(ais) dos seguintes elementos levará(ão) a uma molécula de AF_3 com a forma espacial de (ii): Li, B, N, Al, P ou Cl?

(d) Dê o nome de um elemento A que se espera levar à estrutura AF_3 mostrada em (iii). Explique seu raciocínio.

9.14 A figura seguinte contém desenhos de bola e palito de três formas possíveis de uma molécula AF_4. **(a)** Para cada uma das formas, dê o arranjo no qual a geometria molecular é baseada. **(b)** Para cada forma, quantos domínios do elétron não-ligante existem no átomo A? **(c)** Qual(ais) dos seguintes elementos levará(ão) a uma molécula de AF_4 com a forma espacial de (iii)? Be, C, Se, Si, Xe. **(d)** Dê o nome de um elemento A que se espera levar à estrutura AF_4 mostrada em (i).

9.15 Dê os valores aproximados para os ângulos de ligação indicados nas seguintes moléculas:

(a) H—Ö—C̈l—Ö: (com :Ö: ligado ao Cl; ângulos 1 e 2)

(b) H_3C—Ö—H (ângulos 3 e 4)

(c) H—C≡C—H (ângulo 5)

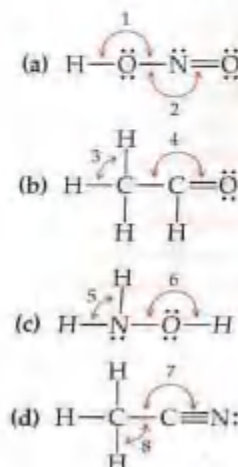
(d) H—C(=O)—Ö—CH_3 (ângulos 6, 7 e 8)

9.16 Dê valores aproximados para os ângulos de ligação indicados nas seguintes moléculas:

(a) H—Ö—N̈=Ö (ângulos 1 e 2)

(b) H_3C—C(H)=Ö (ângulos 3 e 4)

(c) H_2N̈—Ö—H (ângulos 5 e 6)

(d) H_3C—C≡N: (ângulos 7 e 8)

9.17 **(a)** Explique por que BrF_4^- é quadrático plano enquanto BF_4^- é tetraédrico? **(b)** Em qual dessas moléculas, CF_4 ou SF_4, você acha que o ângulo de ligação real é mais próximo do ângulo ideal previsto pelo modelo RPENV? Explique resumidamente.

9.18 **(a)** Explique por que os seguintes íons têm diferentes ângulos de ligação: ClO_2^- e NO_2^-. Determine o ângulo de ligação em cada caso. **(b)** Sabendo que a necessidade espacial de um par de elétrons não-ligante é maior que a de um par ligante, explique por que a molécula de XeF_2 é linear, e não angular.

9.19 As três espécies NH_2^-, NH_3 e NH_4^+ têm ângulos de ligação H — N — H de 105°, 107° e 109°, respectivamente. Explique essa variação nos ângulos de ligação.

9.20 Determine a tendência no ângulo de ligação F (axial) — A — F (equatorial) nas seguintes moléculas AF_n: PF_5, SF_4 e ClF_3.

Polaridade e moléculas poliatômicas

9.21 SO_2 tem um momento de dipolo? Caso tenha, em qual direção o dipolo líquido aponta?

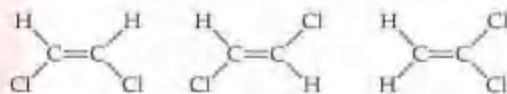
9.22 A molécula de H_2O é polar. Como isso oferece prova experimental de que a molécula não pode ser linear?

9.23 **(a)** Considere as moléculas de AF_3 no Exercício 9.13. Qual dessas terá um momento de dipolo diferente de zero? Explique. **(b)** Quais das moléculas do tipo AF_4 do Exercício 9.14 terão um momento de dipolo igual a zero?

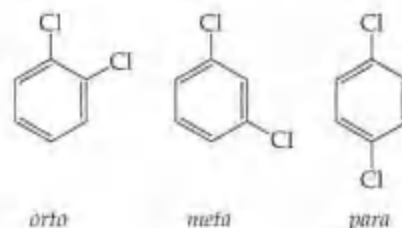
9.24 **(a)** Quais condições devem ser satisfeitas para que uma molécula com ligações polares seja apolar? **(b)** Quais geometrias darão moléculas apolares para as geometrias AB_2, AB_3 e AB_4?

9.25 Quais das seguintes moléculas são polares: BF_3, CO, CF_4, NCl_3, ou SF_2?

9.26 Determine se as seguintes moléculas são polares ou apolares: **(a)** IF; **(b)** CS_2; **(c)** SO_3; **(d)** PCl_3; **(e)** SF_6; **(f)** IF_5.

9.27 O dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tem três formas (isômeros), *cada uma delas é uma substância diferente:*

Descobriu-se experimentalmente que uma amostra pura de uma dessas substâncias tem um momento de dipolo igual a zero. Podemos determinar qual das três substâncias teve seu momento de dipolo medido?

9.28 O diclorobenzeno, $C_6H_4Cl_2$, existe em três diferentes formas (isômeros) chamadas *orto*, *meta* e *para*:

orto *meta* *para*

Qual dessas teria um momento de dipolo diferente de zero? Explique.

Superposição de orbital; orbitais híbridos

9.29 **(a)** Qual é o significado do termo *superposição de orbitais*? **(b)** Qual o significado de orbitais superpostos na teoria de ligação de valência? **(c)** Quais os dois conceitos fundamentais incorporados na teoria de ligação de valência?

9.30 Faça esboços ilustrando a superposição entre os seguintes orbitais em dois átomos: **(a)** o orbital 2*s* em cada um; **(b)** o orbital $2p_z$ em cada um (suponha que os átomos estejam no eixo z); **(c)** o orbital 2*s* em um e o orbital $2p_z$ outro.

9.31 Indique a hibridização e os ângulos de ligação associados com cada um dos seguintes arranjos: **(a)** linear; **(b)** tetraédrico; **(c)** trigonal plano; **(d)** octaédrico; **(e)** bipirâmide trigonal.

9.32 Qual é a designação para os orbitais híbridos formados a partir de cada uma das seguintes combinações de orbitais atômicos: **(a)** um *s* e dois *p*; **(b)** um *s*, três *p* e um *d*; **(c)** um *s*, três *p* e dois *d*? Quais os ângulos característicos associados com cada um?

9.33 Desenhe a estrutura de Lewis para o íon SO_3^{2-}. Qual é o arranjo? Qual é a geometria molecular? Determine o ângulo de ligação O — S — O. Quais os orbitais híbridos que o enxofre usa na ligação?

9.34 Qual o número máximo de orbitais híbridos que um átomo de carbono pode formar? E o número mínimo? Explique brevemente.

9.35 **(a)** Começando pelo diagrama de orbital de um átomo de boro, descreva as etapas necessárias para construir orbitais híbridos apropriados para descrever a ligação em BF_3. **(b)** Qual é o nome dado para os orbitais híbridos construídos em (a)? **(c)** Em uma origem, esboce os grandes lóbulos dos orbitais híbridos construídos no item (a). **(d)** Existem orbitais atômicos de valência em B que não sofrem hibridização? Em caso afirmativo, como eles estão orientados em relação aos orbitais híbridos?

9.36 **(a)** Começando pelo diagrama de orbital de um átomo de enxofre, descreva as etapas necessárias para cons-

truir orbitais híbridos apropriados para descrever a ligação em SF_2. **(b)** Qual é o nome dado para os orbitais híbridos construídos em (a)? **(c)** Em uma origem, esboce os grandes lóbulos dos orbitais híbridos construídos no item (a). **(d)** O esquema de hibridização no item (a) seria apropriado para SF_4? Explique.

9.37 Indique o conjunto de orbitais híbridos usado pelo átomo central em cada um dos seguintes íons e moléculas: **(a)** BCl_3; **(b)** $AlCl_4^-$; **(c)** CS_2; **(d)** KrF_2; **(e)** PF_6^-.

9.38 Qual o conjunto de orbitais híbridos usado pelo átomo central em cada um dos seguintes íons e moléculas: **(a)** $SiCl_4$; **(b)** HCN; **(c)** SO_3; **(d)** ICl_2^-; **(e)** BrF_4^-?

Ligações múltiplas

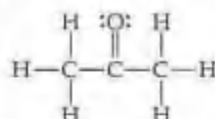
9.39 **(a)** Esboce uma ligação σ construída a partir de orbitais p. **(b)** Esboce uma ligação π construída a partir de orbitais p. **(c)** Qual geralmente é mais forte, uma ligação σ ou π? Explique.

9.40 **(a)** Se os orbitais atômicos de valência de um átomo são hibridizados sp, quantos orbitais p não-hibridizados permanecem no nível de valência? Quantas ligações π o átomo pode formar? **(b)** Quantas ligações σ e π geralmente fazem parte de uma ligação tripla? **(c)** De que modo ligações múltiplas trazem rigidez às moléculas?

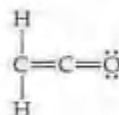
9.41 **(a)** Desenhe as estruturas de Lewis para o metano (CH_4) e o formaldeído (H_2CO). **(b)** Qual é a hibridização no átomo de carbono no CH_4 e em H_2CO? **(c)** O átomo de carbono em CH_4 não pode participar de uma ligação múltipla, enquanto em H_2CO ele pode. Explique essa observação utilizando a hibridização no átomo de carbono.

9.42 Os átomos de nitrogênio em N_2 participam da ligação múltipla, enquanto na hidrazina, N_2H_4, eles não participam. Como você pode explicar essa observação considerando a hibridização nos átomos de nitrogênio nas duas moléculas?

9.43 A acetona, C_3H_6O, solvente orgânico muito comum, é o principal componente de alguns removedores de esmalte de unhas. Sua estrutura de Lewis é:

```
   H  :O:  H
   |   ‖   |
H—C———C———C—H
   |       |
   H       H
```

(a) Qual é o número total de elétrons de valência na molécula de acetona? **(b)** Quantos elétrons de valência são usados para fazer ligações σ na molécula? **(c)** Quantos elétrons de valência são usados para fazer ligações π na molécula? **(d)** Quantos elétrons de valência permanecem em pares não-ligantes na molécula? **(e)** Qual é a hibridização no átomo central de carbono da molécula?

9.44 A molécula orgânica *ceteno*, C_2H_2O, tem a seguinte estrutura de Lewis:

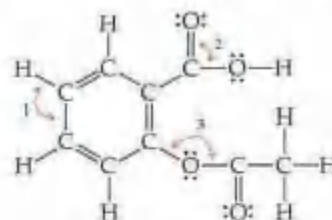
```
H
|
C=C=Ö
|
H
```

(a) Qual é a hibridização em cada um dos átomos de carbono da molécula? **(b)** Qual é o número total de elétrons de valência no ceteno? **(c)** Quantos dos elétrons de valência são usados para fazer ligações σ na molécula? **(d)** Quantos elétrons de valência são usados para fazer ligações π? **(e)** Quantos elétrons de valência permanecem em pares não-ligantes na molécula?

9.45 Considere a estrutura de Lewis para a glicina, o mais simples aminoácido:

```
      H  :O:
      |   ‖
H—N̈—C———C—Ö—H
   |  |
   H  H
```

(a) Quais são os ângulos de ligação aproximados ao redor de cada um dos átomos de carbono, e quais são as hibridizações dos orbitais em cada um deles? **(b)** Quais são as hibridizações dos orbitais nos dois oxigênios e no átomo de nitrogênio, e quais são os ângulos de ligação aproximados no nitrogênio? **(c)** Qual é o número total de ligações σ na molécula inteira? Qual é o número total de ligações π?

9.46 O composto com a seguinte estrutura de Lewis é o ácido acetilsalicílico, mais conhecido como aspirina:

```
          H      :O:
          |       ‖ 2
  H     C       C—Ö—H
    \C//  \C/
  1  |     ‖      H
     C     C  3   |
   //  \C/  \Ö—C—C—H
  H      |       ‖  |
         H      :O: H
```

(a) Quais são os valores aproximados dos ângulos de ligação rotulados como 1, 2 e 3? **(b)** Quais orbitais híbridos são usados ao redor do átomo central de cada um desses ângulos? **(c)** Quantas ligações σ existem na molécula?

9.47 **(a)** Qual é a diferença entre uma ligação π localizada e uma deslocalizada? **(b)** Como você pode determinar se uma molécula ou um íon exibirá uma ligação π deslocalizada? **(c)** A ligação π em NO_2^- é localizada ou deslocalizada?

9.48 **(a)** Escreva uma estrutura de Lewis única para SO_3 e determine a hibridização no átomo de S. **(b)** Há outras estruturas de Lewis equivalentes para a molécula? **(c)** Você esperaria que o SO_3 exibisse ligação π deslocalizada? Explique.

Orbitais moleculares

9.49 **(a)** Quais são as similaridades e as diferenças entre orbitais atômicos e orbitais moleculares? **(b)** Por que o orbital molecular ligante de H_2 está com energia mais baixa do que o elétron em um átomo de hidrogênio? **(c)** Quantos elétrons podem ser colocados dentro de cada OM de uma molécula?

9.50 **(a)** Por que o orbital molecular antiligante do H_2 está com energia mais alta que o elétron em um átomo de hidrogênio? **(b)** O princípio de exclusão de Pauli (Seção 6.7) se aplica aos OMs? Explique. **(c)** Se dois orbitais *p* de um átomo se combinam com dois orbitais *p* de outro, quantos OMs serão formados? Explique.

9.51 Considere o íon H_2^+. **(a)** Esboce os orbitais moleculares do íon e desenhe seu diagrama de nível de energia. **(b)** Quantos elétrons há no íon H_2^+? **(c)** Escreva a configuração eletrônica do íon em termos de seus OMs. **(d)** Qual é a ordem de ligação no H_2^+? **(e)** Suponha que o íon seja excitado pela luz para que um elétron se mova de um OM de baixa energia para um de alta. Você espera que o íon H_2^+ no estado excitado fique estável ou se desintegre? Explique.

9.52 **(a)** Esboce os orbitais moleculares do íon H_2^- e desenhe o respectivo diagrama de nível de energia. **(b)** Escreva a configuração eletrônica do íon em termos de seus OMs. **(c)** Calcule a ordem de ligação em H_2^-. **(d)** Suponha que o íon seja excitado pela luz, para que um elétron se mova de um orbital molecular de menor energia para um de maior. Você espera que o íon H_2^- no estado excitado fique estável? Explique.

9.53 **(a)** Esboce os orbitais moleculares σ e σ* que possam resultar da combinação de dois orbitais atômicos $2p_z$. **(b)** Esboce os OMs π e π* que resultam da combinação de dois orbitais atômicos $2p_x$. **(c)** Coloque os OMs dos itens (a) e (b) em ordem crescente de energia, supondo que não haja mistura de orbitais 2*s* e 2*p*.

9.54 **(a)** Qual é a probabilidade de se encontrar um elétron no eixo internuclear se o elétron ocupa um orbital molecular π? **(b)** Para uma molécula diatômica homonuclear, quais as similaridades e as diferenças existentes entre o OM π_{2p} resultante dos orbitais atômicos $2p_x$ e o OM π_{2p} resultante dos orbitais atômicos $2p_y$? **(c)** Por que os OMs π_{2p} são de energia do que os OMs π^*_{2p}?

9.55 **(a)** Quais são as relações entre ordem de ligação, comprimento de ligação e energia de ligação? **(b)** De acordo com a teoria de orbital molecular, poder-se-ia esperar que Be_2 ou Be_2^+ existissem? Explique.

9.56 Explique o seguinte: **(a)** o íon *peróxido*, O_2^{2-}, tem uma ligação mais longa que o íon *superóxido*, O_2^-. **(b)** As propriedades magnéticas de B_2 são coerentes com o fato de os OMs π_{2p} serem mais baixos em energia que o OM σ_{2p}.

9.57 **(a)** O que significa o termo *diamagnetismo*? **(b)** Como uma substância diamagnética responde a um campo magnético? **(c)** Quais dos seguintes íons são diamagnéticos: N_2^{2-}, O_2^{2-}, Be_2^{2+} ou C_2^-?

9.58 **(a)** O que significa o termo *paramagnetismo*? **(b)** Como se pode determinar experimentalmente se uma substância é paramagnética? **(c)**. Quais dos seguintes íons são paramagnéticos: O_2^+, N_2^{2-} e Li_2^+, O_2^{2+}? Se o íon é paramagnético, quantos elétrons desemparelhados ele possui?

9.59 Usando as figuras 9.36 e 9.41 como guia, dê a configuração eletrônica do orbital molecular para cada um dos seguintes cátions: **(a)** B_2^+; **(b)** Li_2^+; **(c)** N_2^+; **(d)** Ne_2^{2+}. Em cada caso, indique se a adição de um elétron ao íon aumentaria ou diminuiria a ordem de ligação da espécie.

9.60 Se supusermos que os diagramas de níveis de energia para moléculas homonucleares diatômicas mostradas na Figura 9.38 possam ser aplicados para íons e moléculas heteronucleares diatômicas, determine a ordem de ligação e o comportamento magnético dos seguintes: **(a)** CO; **(b)** NO^-; **c)** OF^+; **(d)** NeF^+.

9.61 Determine as configurações eletrônicas para CN^+, CN e CN^-. Calcule a ordem de ligação para cada um e indique quais são paramagnéticos.

9.62 **(a)** A molécula de óxido nítrico, NO, perde facilmente um elétron para formar o íon NO^+. Por que isso é coerente com a estrutura eletrônica de NO? **(b)** Determine a ordem dos comprimentos da ligação N — O em NO, NO^+ e NO^- e descreva as propriedades magnéticas de cada um. **(c)** Quais moléculas diatômicas homonucleares neutras são isoeletrônicas dos íons NO^+ e NO^- (mesmo número de elétrons)?

[9.63] Considere os orbitais moleculares da molécula de P_2. (Suponha que os OMs de moléculas diatômicas do terceiro período da tabela periódica sejam iguais aos do segundo período.) **(a)** Quais orbitais atômicos de valência de P são usados para construir os OMs de P_2? **(b)** A figura que segue mostra um esboço de um dos OMs para P_2. Qual é o nome desse OM? **(c)** Para a molécula de P_2, quantos elétrons ocupam o OM da figura? **(d)** É esperado que P_2 seja diamagnético ou paramagnético? Explique.

[9.64] A molécula brometo de iodo, IBr, é um *composto inter-halogênio*. Suponha que os orbitais moleculares de IBr sejam iguais à molécula diatômica homonuclear F_2. **(a)** Quais orbitais atômicos de valência de I e de Br são usados para construir os OMs de IBr? **(b)** Qual é a ordem de ligação da molécula de IBr? **(c)** Um dos OMs de IBr é esboçado na figura que acompanha o exercício. Por que as contribuições de orbitais atômicos para este OM são diferentes em tamanho? **(d)** Qual é o nome deste OM? **(e)** Para a molécula de IBr, quantos elétrons ocupam o OM?

Exercícios adicionais

9.65 Determine a geometria molecular de **(a)** H_2Se; **(b)** PCl_4^-; **(c)** NO_2^-; **(d)** BrF_3; **(e)** I_3^-.

9.66 **(a)** Qual é a base física para o modelo RPENV? **(b)** Ao aplicarmos o modelo RPENV, contamos uma ligação dupla ou tripla como um domínio único do elétron. Como se justifica isso?

9.67 As moléculas SiF_4, SF_4 e XeF_4 têm todas fórmulas moleculares do tipo AF_4, mas as moléculas têm diferentes geometrias moleculares. Determine a forma espacial de cada molécula e explique por que as formas espaciais são diferentes.

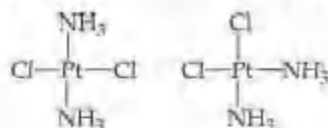
[9.68] Os vértices de um tetraedro correspondem a quatro ângulos alternados de um cubo. Utilizando a geometria analítica, demonstre que o ângulo realizado pela conexão de dois dos vértices a um ponto no centro do cubo é 109,5°, o ângulo característico para moléculas tetraédricas.

9.69 A partir das estruturas de Lewis, determine o número de ligações σ e π em cada um dos seguintes íons ou moléculas: **(a)** CO_2; **(b)** íon tiocianato, NCS^-; **(c)** formaldeído, H_2CO; **(d)** ácido fórmico, HCO(OH), que tem um átomo de H e dois átomos de O ligados a C.

9.70 A molécula de ácido lático, $CH_3CH(OH)CO(OH)$, dá ao leite azedo gosto desagradável. Desenhe a estrutura de Lewis para a molécula, supondo que o carbono sempre forme quatro ligações em seus compostos estáveis. Quantas ligações π e σ há na molécula? Qual é a hibridização dos orbitais atômicos em volta do átomo de carbono associado com a ligação mais curta? Quais são os ângulos de ligação aproximados ao redor de cada átomo de carbono na molécula?

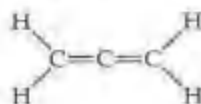
9.71 A molécula de PF_3 tem um momento de dipolo de 1,03 D, mas BF_3 tem um momento de dipolo igual a zero. Como você pode explicar essa diferença?

9.72 Há dois compostos de fórmula $Pt(NH_3)_2Cl_2$:

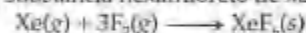
```
     NH3              Cl
      |                |
Cl — Pt — Cl     Cl — Pt — NH3
      |                |
     NH3              NH3
```

O composto à direita, a *cisplatina*, é usado em terapia de câncer. Os dois compostos têm geometria quadrática plana. Qual composto tem um momento de dipolo diferente de zero?

[9.73] Os comprimentos de ligação O — H na molécula de água (H_2O) são de 0,96 Å, e o ângulo H — O — H é de 104,5°. O momento de dipolo da molécula de água é de 1,85 D. **(a)** Em quais direções os dipolos de ligação das ligações O — H apontam? Em qual direção o vetor do momento de dipolo da molécula de água aponta? **(b)** Calcule a magnitude do dipolo de ligação das ligações O — H. (*Observe*: Você precisará usar adição vetorial para fazer isso.) **(c)** Compare sua resposta do item (b) com os momentos de dipolo dos haletos de hidrogênio (Tabela 8.3). Sua resposta está de acordo com a eletronegatividade relativa do oxigênio?

[9.74] A estrutura de Lewis para o aleno é:

```
H             H
 \           /
  C ═ C ═ C
 /           \
H             H
```

Faça um esboço da estrutura desta molécula que seja igual à Figura 9.27. Além disso, responda às três questões a seguir: **(a)** a molécula é plana? **(b)** Ela tem um momento de dipolo diferente de zero? **(c)** A ligação no aleno seria descrita como deslocalizada? Explique.

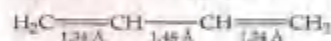
[9.75] A reação de três moléculas de gás flúor com um átomo de Xe produz a substância hexafluoreto de xenônio, XeF_6:

$$Xe(g) + 3F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$$

(a) Desenhe uma estrutura de Lewis para XeF_6. **(b)** Se você tentar usar o modelo RPENV para determinar a geometria molecular de XeF_6, encontrará um problema. Qual é esse problema? **(c)** O que você poderia fazer para resolver a dificuldade encontrada no item (b)? **(d)** Sugira um esquema de hibridização para o átomo Xe em XeF_6. **(e)** A molécula IF_7 tem uma estrutura bipiramidal pentagonal (cinco átomos de flúor equatoriais nos vértices do pentágono regular e dois átomos de flúor axiais). Com base na estrutura de IF_7, sugira uma estrutura para XeF_6.

[9.76] O íon azida, N_3^-, é linear com duas ligações N — N de comprimentos iguais, 1,16 Å. **(a)** Desenhe uma estrutura de Lewis para o íon azida. **(b)** De acordo com a Tabela 8.5, o comprimento da ligação N — N observado é coerente com sua estrutura de Lewis? **(c)** Qual esquema de hibridização esperado para cada um dos átomos de nitrogênio em N_3^-? **(d)** Mostre quais orbitais hibridizados e não-hibridizados estão envolvidos na formação das ligações σ e π em N_3^-. **(e)** Observa-se freqüentemente que as ligações σ que envolvem um orbital híbrido *sp* são mais curtas que as que envolvem somente orbitais híbridos sp^2 ou sp^3. Você pode propor uma justificativa para isso? Essa observação é aplicável aos comprimentos de ligação observados para N_3^-?

[9.77] No ozônio, O_3, os dois átomos de oxigênio nas extremidades da molécula são equivalentes entre si. **(a)** Qual é a melhor escolha para um esquema de hibridização para os átomos no ozônio? **(b)** Para uma das formas de ressonância do ozônio, quais dos orbitais são usados para fazer ligações e quais são usados para acomodar pares de elétrons não-ligantes? **(c)** Quais dos orbitais podem ser usados para deslocalizar os elétrons π? **(d)** Quantos elétrons estão deslocalizados no sistema π do ozônio?

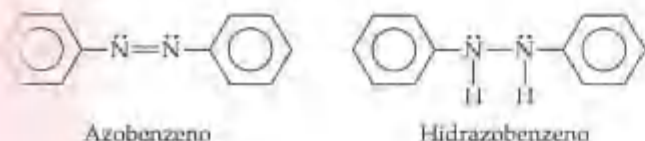
9.78 O butadieno, C_4H_6, é uma molécula plana que tem os seguintes comprimentos de ligação carbono–carbono:

$$H_2C \underset{1{,}34\,Å}{=} CH \underset{1{,}48\,Å}{—} CH \underset{1{,}34\,Å}{=} CH_2$$

(a) Determine os ângulos de ligação ao redor de cada um dos átomos de carbono e faça um esboço da molécula. **(b)** Compare os comprimentos de ligação aos comprimentos médios de ligação listados na Tabela 8.5. Você pode explicar quaisquer diferenças?

9.79 Usando a teoria do orbital molecular, determine qual das seguintes moléculas diatômicas será uma espécie estável: N_2^{2-}, O_2^{2-} ou F_2^{2-}.

9.80 Escreva a configuração eletrônica para o primeiro estado excitado de N_2 (isto é, o estado com o elétron de energia maior movido para o próximo nível de energia disponível). Quais diferenças você espera nas propriedades do N_2 em seu estado fundamental e em seu primeiro estado excitado?

[9.81] *Corantes azo* são corantes orgânicos usados em muitas aplicações, como para tingir tecidos. Muitas tinturas azo são derivadas da substância orgânica *azobenzeno*, $C_{12}H_{10}N_2$. Uma substância estritamente relacionada é o *hidrazobenzeno*, $C_{12}H_{12}N_2$. As estruturas de Lewis dessas duas substâncias são as seguintes:

Azobenzeno — Hidrazobenzeno

(Lembre-se da notação simplificada usada para moléculas orgânicas.)

(a) Qual é a hibridização no átomo de N em cada uma das substâncias? **(b)** Quantos orbitais atômicos não-hibridizados existem nos átomos de N e de C em cada uma das substâncias? (c) Determine os ângulos N — N — C em cada uma das substâncias. **(d)** O azobenzeno é conhecido por ter maior deslocalização de seus elétrons π do que o hidrazobenzeno. Fale sobre essa afirmação considerando suas respostas para os itens (a) e (b). **(e)** Todos os átomos do azobenzeno repousam em um plano, não acontecendo o mesmo com os do hidrazobenzeno. Essa observação é consistente com a afirmação no item (d)? **(f)** O azobenzeno é de cor vermelho-alaranjada intensa, enquanto o hidrazobenzeno é quase incolor. Fale sobre essa observação com base no quadro "A química no trabalho", sobre corantes orgânicos.

Exercícios cumulativos

9.82 Um composto constituído de 2,1% H, 29,8% N e 68,1% O tem massa molar de aproximadamente 50 g/mol. **(a)** Qual é a fórmula molecular do composto? **(b)** Qual é sua estrutura de Lewis se H está ligado a O? **(c)** Qual é a geometria da molécula? **(d)** Qual é a hibridização dos orbitais ao redor do átomo de N? **(e)** Quantas ligações σ e quantas π existem na molécula?

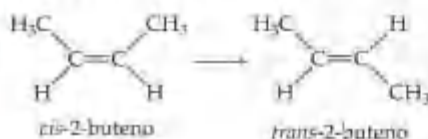
9.83 O tetrafluoreto de enxofre (SF_4) reage vagarosamente com O_2 para formar monóxido de tetrafluoreto de enxofre (OSF_4) de acordo com a seguinte reação não balanceada:

$$SF_4(g) + O_2(g) \longrightarrow OSF_4(g)$$

O átomo de O e os quatro átomos de F em OSF_4 estão ligados a um átomo de S central. **(a)** Faça o balanceamento da equação. **(b)** Escreva uma estrutura de Lewis para OSF_4 na qual as cargas formais de todos os átomos seja zero. **(c)** Use as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para calcular a entalpia da reação. Ela é endotérmica ou exotérmica? **(d)** Determine o arranjo de OSF_4 e escreva duas possíveis geometrias moleculares para a molécula baseada nesse arranjo. **(e)** Qual das geometrias moleculares do item (d) é mais provável de ser observada para a molécula? Explique.

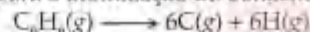
[9.84] Os trialetos de fósforo (PX_3) mostram a seguinte variação no ângulo de ligação X — P — X: PF_3, 96,3°; PCl_3, 100,3°; PBr_3, 101,0°; PI_3, 102°. A tendência é geralmente atribuída à variação na eletronegatividade do halogênio. **(a)** Supondo que todos os domínios do elétron exibam a mesma repulsão, qual valor do ângulo X — P — X é previsto pelo modelo RPENV? **(b)** Qual é a tendência geral do ângulo X — P — X com o aumento da eletronegatividade? **(c)** Usando o modelo RPENV, explique a tendência observada no ângulo X — P — X com a variação da eletronegatividade de X. **(d)** Com base em sua resposta ao item (c), determine a estrutura de $PBrCl_4$.

[9.85] A molécula 2-buteno, C_4H_8, pode sofrer certa variação geométrica chamada *isomerização cis-trans*:

cis-2-buteno ⟶ *trans*-2-buteno

Como abordado no quadro "A química e a vida" a respeito da química da visão, tais transformações podem ser induzidas por luz e são a chave para a visão humana. **(a)** Qual é a hibridização nos dois átomos de carbono centrais de 2-buteno? **(b)** A isomerização ocorre por rotação ao redor da ligação central C — C. Em relação à Figura 9.31, explique por que a ligação π entre os dois átomos de carbono centrais é destruída pela metade por meio da rotação de *cis*- para *trans*-2-buteno. **(c)** Com base nas entalpias médias de ligação (Tabela 8.4), qual a energia por molécula que deve ser fornecida para quebrar a ligação π C — C? **(d)** Qual é o maior comprimento de onda de luz que fornecerá fótons de energia suficiente para quebrar a ligação π C — C e causar a isomerização? **(e)** O comprimento de onda em sua resposta do item (d) está na porção visível do espectro eletromagnético? Comente sobre a importância deste resultado para a visão humana.

9.86 **(a)** Compare as entalpias de ligação (Tabela 8.4) das ligações simples, duplas e triplas carbono–carbono para deduzir uma contribuição média de ligação π para a entalpia. Que fração de uma ligação simples essa quantidade representa? **(b)** Faça uma comparação similar das ligações nitrogênio–nitrogênio. O que você observa? **(c)** Escreva as estruturas de Lewis de N_2H_4, N_2H_2 e N_2, e determine a hibridização ao redor do nitrogênio em cada caso. **(d)** Proponha uma razão para a grande diferença em suas observações nos itens (a) e (b).

9.87 Use as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para calcular o ΔH para a atomização do benzeno, C_6H_6:

$$C_6H_6(g) \longrightarrow 6C(g) + 6H(g)$$

Compare esse valor com o obtido pelo uso de dados de ΔH_f° fornecidos no Apêndice C e pela lei de Hess. A que você atribui a grande discrepância nos dois valores?

[9.88] Tanto para átomos como para moléculas, as energias de ionização (Seção 7.4) estão relacionadas às energias dos orbitais: quanto mais baixa a energia do orbital, maior a energia de ionização. A primeira energia de ionização de uma molécula é, portanto, a medida da energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO; veja o quadro "A química no trabalho", sobre corantes orgânicos). As

primeiras energias de ionização de várias moléculas diatômicas são dadas em elétron-volts na seguinte tabela:

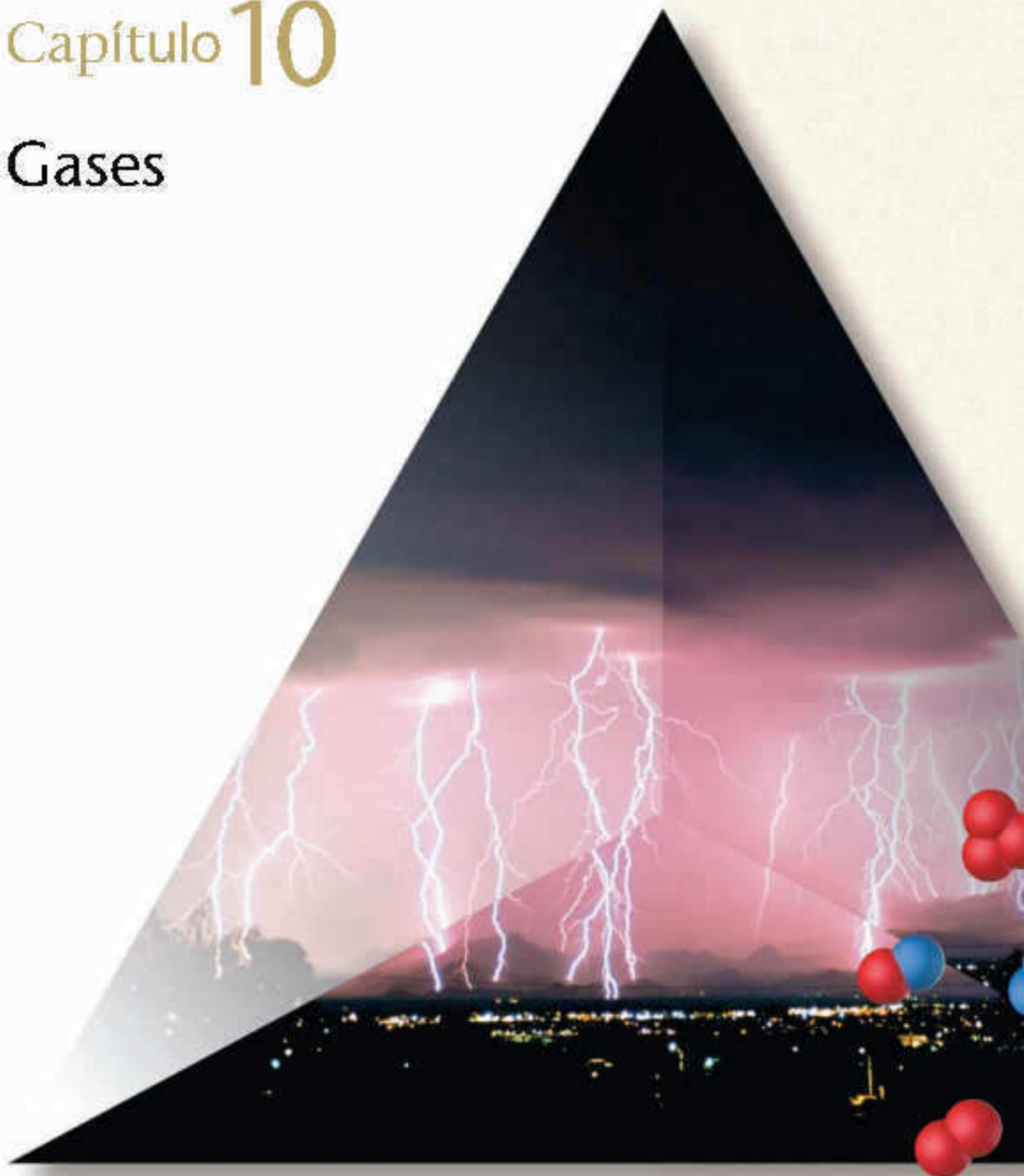
Molécula	I_1(eV)
H_2	15,4
N_2	15,6
O_2	12,1
F_2	15,7

(a) Converta essas energias de ionização em kJ/mol. **(b)** No mesmo papel quadriculado, represente I_1 para os átomos de H, N, O e F (Figura 7.10) e I_1 para as moléculas listadas. **(c)** As energias de ionização das moléculas seguem as mesmas tendências periódicas das energias de ionização dos átomos? **(d)** Use diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares para explicar as tendências nas energias de ionização das moléculas.

[9.89] Muitos compostos de metais de transição de metal contêm ligações diretas entre átomos de metal. Vamos supor que o eixo *z* seja definido como o eixo de ligação metal–metal. **(a)** Qual dos orbitais 3*d* (Figura 6.21) pode ser usado para fazer uma ligação σ entre átomos de metal? **(b)** Esboce os OMs ligantes σ_{3d} e antiligantes σ^*_{3d}. **(c)** Esboce o diagrama de níveis de energia para a molécula Sc_2, supondo que apenas o orbital 3*d* do item (a) seja importante. **(d)** Qual é a ordem de ligação em Sc_2?

[9.90] Como mencionado na Seção 7.8, a química do astatínio (At) é muito menos desenvolvida que a dos outros halogênios. **(a)** Na tabela periódica a massa atômica de At é dada como (210). Por que os parênteses são usados? De que modo essa nomenclatura está relacionada à dificuldade de se estudar o astatínio? **(b)** Escreva a configuração eletrônica completa para o átomo neutro de At. **(c)** Apesar de At_2 não ser conhecido, o composto inter-halogênio AtI foi caracterizado. Era esperado que esse composto tivesse uma ligação covalente, covalente polar ou iônica? Explique. **(d)** A reação do AtI com I^- forma o íon AtI_2^-. Use o método RPENV para determinar a geometria desse íon. **(e)** Suponha que construamos os orbitais moleculares da molécula desconhecida At_2. Qual é a ordem de ligação prevista para a molécula? Que tipo de OM é o orbital molecular mais alto ocupado da molécula?

Capítulo 10

Gases

ve que todos esses gases são compostos unicamente de elementos não-metálicos. Além disso, todos têm fórmulas moleculares simples e, portanto, massas molares baixas.

MODELOS 3-D
Cianeto de hidrogênio, Cloreto de hidrogênio, Sulfeto de hidrogênio, Monóxido de carbono, Dióxido de carbono, Metano, Óxido nitroso, Dióxido de nitrogênio, Amônia, Dióxido de enxofre

As substâncias que são líquidas ou sólidas sob condições ordinárias também podem geralmente existir no estado gasoso, ocasião em que nos referimos a elas como **vapores**. A substância H_2O, por exemplo, pode existir como água líquida, gelo sólido ou vapor de água. Sob as condições corretas, uma substância pode coexistir nos três estados da matéria, ou *fases*, ao mesmo tempo. Uma garrafa térmica contendo uma mistura de gelo e água a 0 °C tem algum vapor de água na fase gasosa além das fases líquida e sólida.

Os gases diferem significativamente dos sólidos e líquidos em vários aspectos. Por exemplo, um gás expande-se espontaneamente para encher um recipiente. Dessa forma, o volume de um gás se iguala ao volume do recipiente que o contém. Os gases também são altamente compressíveis: quando se aplica pressão a um gás, seu volume diminui rapidamente. Os sólidos e líquidos, por outro lado, não se expandem para encher os recipientes que os contêm, e sólidos e líquidos não são rapidamente compressíveis.

Os gases formam misturas homogêneas entre si independentemente das identidades ou proporções relativas dos gases componentes. A atmosfera serve como um excelente exemplo. Outro adicional é a mistura de água e gasolina, os dois líquidos permanecem como camadas separadas. Em contraste, os vapores de água e gasolina acima dos líquidos formam uma mistura gasosa homogênea. As propriedades características dos gases resultam do fato de as moléculas individuais estarem relativamente bem separadas. No ar que respiramos, por exemplo, as moléculas ocupam apenas aproximadamente 0,1% do volume total, com o restante sendo espaço vazio. Assim, cada molécula se comporta basicamente como se as outras não estivessem presentes. Como resultado, os diferentes gases comportam-se de forma similar, mesmo que eles sejam compostos de moléculas diferentes. As moléculas individuais em um líquido, ao contrário, estão muito próximas uma da outra e ocupam talvez 70% do espaço total. As forças atrativas entre as moléculas mantêm o líquido coeso.

TABELA 10.1 Alguns compostos comuns que são gases à temperatura ambiente

Fórmula	Nome	Características
HCN	Cianeto de hidrogênio	Muito tóxico, odor leve de amêndoas azedas
H_2S	Sulfeto de hidrogênio	Muito tóxico, cheiro de ovo podre
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, sem cor e sem cheiro
CO_2	Dióxido de carbono	Sem cor e sem cheiro
CH_4	Metano	Sem cor, sem cheiro, inflamável
C_2H_4	Etileno	Sem cor, frutas maduras
C_3H_8	Propano	Sem cor; gás engarrafado
N_2O	Óxido nitroso	Sem cor; cheiro doce, gás hilariante
NO_2	Dióxido de nitrogênio	Tóxico, marrom-avermelhado, odor irritante
NH_3	Amônia	Sem cor, odor pungente
SO_2	Dióxido de enxofre	Sem cor, odor irritante

10.2 Pressão

Entre as propriedades de um gás medidas com mais facilidade estão temperatura, volume e pressão. Não é surpreendente que muitos estudos antigos sobre os gases se detivessem nas relações entre essas propriedades. Já abordamos volume e temperatura. (Seção 1.4) Vamos agora considerar o conceito de pressão.

Em termos gerais, **pressão** transmite a idéia de força, um empurrão que tende a mover algo em determinada direção. A pressão, *P*, é, na realidade, a força, *F*, que age em certa área, *A*.

$$P = \frac{F}{A} \qquad [10.1]$$

Os gases exercem pressão em uma superfície com a qual estão em contato. O gás em um balão inflável, por exemplo, exerce pressão na superfície interna do balão.

Pressão atmosférica e o barômetro

Você, eu, os cocos e as moléculas de nitrogênio, todos sofrem força atrativa que nos impele em direção ao centro da Terra. Quando um coco cai do coqueiro, por exemplo, a força atrativa gravitacional faz com que ele seja impelido com rapidez em direção à Terra, aumentando a velocidade à medida que sua energia potencial é convertida em energia cinética. (Seção 5.1) Os átomos e as moléculas na atmosfera também sofrem aceleração gravitacional. Entretanto, como as partículas gasosas têm massas tão reduzidas, as respectivas energias térmicas de movimento superam as forças gravitacionais, de forma que a atmosfera não se acumula em uma camada fina na superfície da Terra. Contudo, a gravidade age, e faz com que a atmosfera como um todo pressione a superfície, criando uma pressão atmosférica.

A existência da pressão atmosférica pode ser determinada com uma garrafa de plástico vazia de água ou de refrigerante. Se você tirar o ar de uma garrafa vazia com a boca, a possibilidade é que ela se feche parcialmente. Quando você quebra o vácuo parcial que criou, a garrafa volta à sua forma original. O que faz com que a garrafa se feche quando a pressão interna é reduzida, mesmo com as quantidades relativamente pequenas que você é capaz de produzir com seus pulmões? A atmosfera está exercendo certa força do lado de fora da garrafa que é maior que a força dentro da garrafa quando parte do gás é sugado.

Pode-se calcular o valor da pressão atmosférica como segue: a força, F, exercida por qualquer objeto é o produto de sua massa, m, pela aceleração, a; $F = ma$. A aceleração produzida pela gravidade da Terra é 9,8 m/s^2. (Seção 5.1) Agora imagine uma coluna de ar de 1 m^2 de seção transversal estendendo-se até a atmosfera. Essa coluna tem massa de aproximadamente 10.000 kg (Figura 10.1). A força exercida pela coluna é

$$F = (10.000 \text{ kg})(9{,}8 \text{ m/s}^2) = 1 \times 10^5 \text{ kg m/s}^2 = 1 \times 10^5 \text{ N}$$

A unidade SI para força é kg m/s^2 e é chamada *Newton* (N): 1 N = 1 kg m/s^2. A pressão exercida por uma coluna é a força dividida por sua área da seção transversal, A.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1 \times 10^5 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = 1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \times 10^2 \text{ kPa}$$

A unidade SI de pressão é N/m^2. A ela deram o nome de **pascal** (Pa) em homenagem a Blaise Pascal (1623–1662), um matemático e cientista francês: 1 Pa = 1 N/m^2. Outra unidade relacionada, usada algumas vezes para expressar pressão, é o **bar**, que é igual a 10^5 Pa. A pressão atmosférica no nível do mar é aproximadamente 100 kPa ou 1 bar. A pressão atmosférica real em qualquer local depende das condições do tempo e da altitude.

No início do século XVII, acreditava-se que a atmosfera não tinha peso. Evangelista Torricelli (1608–1647), que foi discípulo de Galileu, inventou o *barômetro* (Figura 10.2) para mostrar que a atmosfera tinha peso. Um tubo de vidro com mais de 760 mm de comprimento, fechado em uma ponta, é completamente cheio com mercúrio e invertido dentro de um prato que contém mais mercúrio. Deve-se ter cuidado para que o ar não entre no tubo. Parte do mercúrio escorre quando o tubo é invertido, mas uma coluna de mercúrio permanece no tubo. Torricelli argumentou que a superfície de mercúrio no prato sofre a força total, ou peso, da atmosfera terrestre. Como não existe ar (e, conseqüentemente, não existe pressão atmosférica) acima do mercúrio no tubo, este é empurrado para cima no tubo até que a pressão na base, relativa à massa da coluna de mercúrio, equilibre a pressão atmosférica. Portanto, a altura da coluna de mercúrio é uma medida da pressão atmosférica; logo, ela variará à medida que a pressão varie.

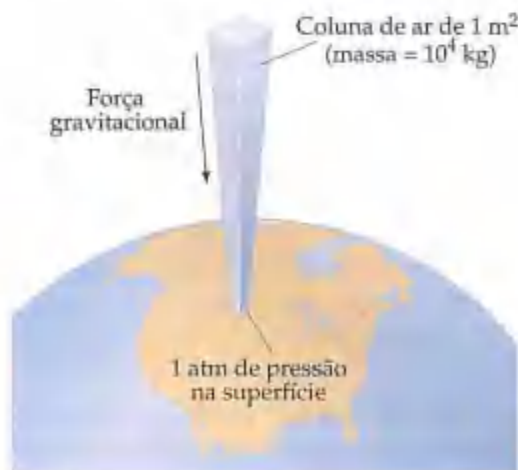



Figura 10.1 Ilustração da forma com que a atmosfera da Terra exerce pressão na superfície do planeta. A massa de uma coluna de atmosfera com exatamente 1 m^2 de seção transversal e estendendo-se até o topo da atmosfera exerce força de 1,01 × 10^5 N.

Figura 10.2 Barômetro de mercúrio. A pressão da atmosfera na superfície do mercúrio (representada pela seta azul) é igual à pressão da coluna de mercúrio (seta vermelha).

A explicação proposta por Torricelli encontrou violenta oposição. Alguns argumentaram que não poderia haver um vácuo no topo do tubo. Eles disseram: "A natureza não permite vácuo!" Mas Torricelli também tinha apoio. Blaise Pascal, por exemplo, carregou um dos barômetros para o topo do Puy de Dome, uma montanha vulcânica no centro da França, e comparou suas leituras com outro barômetro mantido ao pé da montanha. À proporção que se subia com o barômetro, a altura da coluna de mercúrio diminua, como se supunha, uma vez que a quantidade de atmosfera pressionando a superfície diminui à medida que se sobe. Esse experimento e outros realizados por outros cientistas eventualmente prevaleceram, tornando a idéia, de que a atmosfera tem peso, viável durante muitos anos.

A **pressão atmosférica padrão**, que corresponde à pressão típica no nível do mar, é suficiente para suportar uma coluna de mercúrio de 760 mm de altura. Em unidades SI, essa pressão é igual a $1{,}01325 \times 10^5$ Pa. A pressão atmosférica padrão define algumas unidades comuns, que não são do SI, usadas para expressar as pressões de gases, como a **atmosfera** (atm) e o *milímetro de mercúrio* (mm Hg). A última unidade é também chamada **torr**, em homenagem a Torricelli.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101{,}325 \text{ kPa}$$

Observe que as unidades mm Hg e torr são equivalentes: 1 torr = 1 mm Hg.

Geralmente expressaremos a pressão de gases em unidades de atm, Pa (ou kPa) ou torr, para que você sinta segurança em converter pressões de gases a partir de um conjunto de unidades para outra.

COMO FAZER 10.1

(a) Converta 0,357 atm para torr. **(b)** Converta $6{,}6 \times 10^{-2}$ torr para atm. **(c)** Converta 147,2 kPa para torr.

Solução

Análise: em cada caso foi dada a pressão em uma unidade e pede-se convertê-la em outra. O objetivo, portanto, é escolher as unidades apropriadas de conversão.

Planejamento: ao resolver problemas desse tipo, podemos usar a análise dimensional.

Resolução: (a) Convertemos atmosferas para torr usando o fator de conversão derivado de 760 torr = 1 atm.

$$(0{,}357 \text{ atm})\left(\frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}}\right) = 271 \text{ torr}$$

Observe que as unidades cancelam-se da maneira adequada.

(b) Usamos a mesma relação utilizada no item (a). Para obter as unidades apropriadas a ser canceladas, devemos usar o fator de conversão como segue:

$$(6{,}6 \times 10^{-2} \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 8{,}7 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

(c) A relação 760 torr = 101,325 kPa permite-nos escrever um fator de conversão apropriado para este problema:

$$(147{,}2 \text{ kPa})\left(\frac{760 \text{ torr}}{101{,}325 \text{ kPa}}\right) = 1.104 \text{ torr}$$

Conferência: em cada caso examine a ordem de grandeza de sua resposta e compare-a com o valor inicial. Torr é uma unidade muito menor que atmosfera, de forma que esperamos ser a resposta *numérica* maior que a quantidade inicial em (a) e menor em (b). O item (c) envolve a unidade menos familiar kPa. O torr é aproximadamente oito vezes menor que kPa, logo a resposta numérica em torr deve ser maior, conforme obtido.

PRATIQUE

Em países que usam o sistema métrico, como o Canadá, a pressão atmosférica na previsão do tempo é dada em unidades de kPa. Converta certa pressão de 745 torr para kPa.

Resposta: 99,3 kPa

Podemos usar vários dispositivos para medir as pressões em gases em sistemas fechados. Os calibradores de pneus, por exemplo, medem a pressão do ar nos pneus de automóveis e bicicletas. Nos laboratórios usamos, algu-

...as vezes, um dispositivo chamado *manômetro*. Um manômetro opera baseado em um princípio similar ao barômetro, como mostrado em "Como fazer 10.2".

COMO FAZER 10.2

Em determinado dia o barômetro em certo laboratório indica que a pressão atmosférica é 764,7 torr. Uma amostra de gás é colocada em um recipiente ligado a uma ponta aberta de um manômetro de mercúrio, mostrado na Figura 10.3. Um metro é usado para medir a altura do mercúrio acima da base do manômetro. O nível de mercúrio no braço aberto do manômetro tem altura medida de 136,4 mm, e aquele braço que está em contato com o gás tem altura de 103,8 mm. Qual é a pressão do gás **(a)** em atmosferas; **(b)** em kPa?

Solução

Análise: tentamos decobrir a pressão do gás no frasco. Sabemos que a pressão deve ser maior que a pressão atmosférica porque o nível do manômetro do lado do frasco é menor que o do lado aberto para a atmosfera, como indicado na Figura 10.3.

Planejamento: foram dados a pressão atmosférica (764,7 torr) e o fato de que o nível de mercúrio no braço do manômetro que está aberto para a atmosfera é mais alto (136,4 mm) que o no braço ligado ao frasco de gás (103,8 mm). Usaremos a diferença na altura entre os dois braços para obter a quantidade na qual a pressão do gás excede a pressão atmosférica (h na Figura 10.3). Para se usar um manômetro aberto, devemos saber o valor da pressão atmosférica. Como o manômetro de mercúrio é usado, a diferença na altura mede diretamente a diferença de pressão em mm Hg ou torr.

Resolução: (a) A pressão do gás é igual à pressão atmosférica mais a diferença na altura entre os dois braços do manômetro:

$$P_{gás} = P_{atm} + \text{(diferença entre as alturas dos braços)}$$
$$= 764{,}7 \text{ torr} + (136{,}4 \text{ torr} - 103{,}8 \text{ torr})$$
$$= 797{,}3 \text{ torr}$$

Convertemos a pressão do gás para atmosferas:

$$P_{gás} = (797{,}3 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right) = 1{,}049 \text{ atm}$$

(b) Para calcular a pressão em kPa, empregamos o fator de conversão entre atmosferas e kPa:

$$1{,}049 \text{ atm}\left(\frac{101{,}3 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}}\right) = 106{,}3 \text{ kPa}$$

Conferência: a pressão calculada é um pouco maior que uma atmosfera. Isso faz sentido porque sabíamos que a pressão no frasco seria maior que a pressão da atmosfera agindo no manômetro, que é um pouco maior que a pressão atmosférica padrão.

PRATIQUE

Converta uma pressão de 0,975 atm para Pa e kPa.

Resposta: $98{,}8 \times 10^3$ Pa e 98,8 kPa.

$P_{gás} = P_{atm} + P_h$

Figura 10.3 Um manômetro, algumas vezes empregado no laboratório para medir pressões de gases próximas à pressão atmosférica.

10.3 As leis dos gases

Os experimentos com grande número de gases revelam que são necessárias quatro variáveis para definir a condição física, ou *estado*, de um gás: temperatura, T; pressão, P; volume, V; e quantidade de gás, geralmente é expressa em quantidade de matéria, n. As equações que expressam as relações entre T, P, V e n são conhecidas como *leis dos gases*.

A química e a vida Pressão arterial

O coração humano bombeia sangue para as outras partes do corpo pelas artérias, e o sangue retorna ao coração pelas veias. Quando a pressão arterial é medida, dois valores são observados como 120/80 (120 por 80) ou, mais normalmente, 12/8 (12 por 8), que é uma leitura normal. A primeira medida é a *pressão sistólica*, a pressão máxima quando o coração está bombeando. A segunda é a *pressão diastólica*, a pressão quando parte do ciclo bombeador do coração está em repouso. A unidade associada a essas medidas de pressão é o torr (ou torr/10).

A pressão arterial é medida usando um medidor de pressão ligado a um invólucro ou manguito cheio de ar que é aplicado como um torniquete ao braço (Figura 10.4). Ele pode ser um manômetro de mercúrio ou algum outro dispositivo. A pressão do ar no manguito é aumentada usando uma pequena bomba até que esteja acima da pressão sistólica e previna o fluxo de sangue. A pressão do ar dentro do manguito, é então, reduzida lentamente até que o sangue comece a pulsar pela artéria, como detectado por um estetoscópio. Nesse ponto, a pressão no manguito é igual à pressão que o sangue exerce dentro das artérias. A leitura no medidor fornece a pressão sistólica. A pressão no manguito é, a seguir, reduzida ainda mais até que o sangue flua livremente. A pressão nesse ponto é a diastólica.

Figura 10.4 Medindo a pressão arterial.

A *hipertensão* é a presença de pressão acima do normal. O critério usual para a hipertensão é pressão arterial maior que 140/90 (ou 14/9). A hipertensão aumenta significativamente a carga de trabalho do coração e também causa estresse nas paredes dos vasos sangüíneos por todo o corpo. Esses efeitos aumentam o risco de aneurisma, ataques cardíacos e infartos.

Relação pressão–volume: lei de Boyle

Se a pressão sobre um balão diminui, ele se expande. Essa é a razão pela qual os balões meteorológicos expandem-se à medida que sobem para a atmosfera (Figura 10.5). De modo inverso, quando um volume de gás é comprimido, a pressão do gás aumenta. O químico britânico Robert Boyle (1627–1691) investigou inicialmente a relação entre a pressão de um gás e seu volume.

Para realizar seus experimentos com gases, Boyle usou um tubo em forma de J similar ao mostrado na Figura 10.6. Certa quantidade de gás é presa em um tubo atrás de uma coluna de mercúrio. Boyle variou a pressão no gás adicionando mercúrio ao tubo. Ele descobriu que o volume do gás diminuía conforme a pressão aumentava. Por exemplo, dobrar a pressão provocava diminuição do volume para metade de seu valor original.

Figura 10.5 O volume de gás em um balão de previsão de tempo aumentará à medida que ele subir para a atmosfera mais alta, onde a pressão atmosférica é mais baixa que na superfície da Terra.

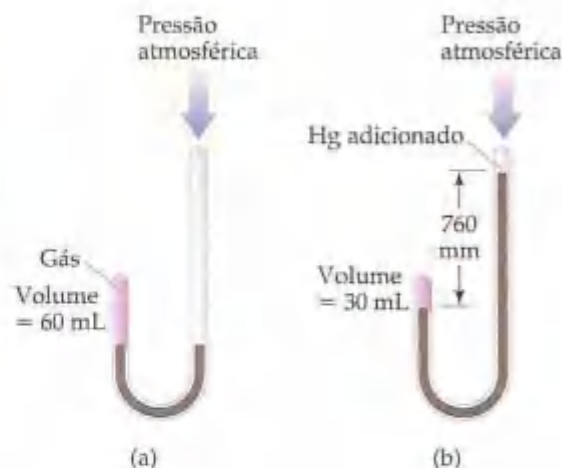



Figura 10.6 Ilustração do experimento de Boyle. Em (a) o volume de gás preso no tubo em J é 60 mL quando a pressão do gás for 760 torr. Quando se adiciona mais mercúrio, como mostrado em (b), o gás preso é comprimido. O volume é 30 mL quando sua pressão total for 1.520 torr, correspondendo à pressão atmosférica mais a pressão exercida pela coluna de 760 mm de mercúrio.

A **lei de Boyle**, que resume essas observações, afirma que *o volume de certa quantidade fixa de um gás mantido à temperatura constante é inversamente proporcional à pressão*. Quando duas medidas são inversamente proporcionais, uma torna-se menor à medida que a outra se torna maior. A lei de Boyle pode ser expressa matematicamente como:

$$V = \text{constante} \times \frac{1}{P} \qquad \text{ou} \qquad PV = \text{constante} \tag{10.2}$$

O valor da constante depende da temperatura e da quantidade de gás na amostra. O gráfico de V *versus* P na Figura 10.7(a) mostra o tipo de curva obtida para determinada quantidade de gás a uma temperatura fixa. Uma relação linear é obtida quando se traça um gráfico de V *versus* $1/P$ (Figura 10.7(b)).

Apesar de ser simples, a lei de Boyle ocupa um lugar especial na história da ciência. Boyle foi o primeiro a realizar uma série de experimentos nos quais o valor de uma variável foi sistematicamente alterado para determinar o efeito em outra variável. Os dados dos experimentos foram empregados para estabelecer uma relação empírica, uma 'lei'. Aplicamos a lei de Boyle toda vez que respiramos. O volume dos pulmões é controlado pela caixa torácica, que pode expandir e contrair, e pelo diafragma, um músculo abaixo dos pulmões. A inalação ocorre quando a caixa torácica se expande e o diafragma move-se para baixo. As duas ações aumentam o volume dos pulmões, diminuindo assim a pressão do gás dentro dos pulmões. A pressão atmosférica, dessa forma, força o ar para dentro dos pulmões até que a pressão dos pulmões se iguale à pressão atmosférica. A expiração reverte o processo: a caixa torácica contrai-se e o diafragma move-se para cima, ambos diminuindo o volume dos pulmões. O ar é forçado para fora dos pulmões pelo aumento na pressão.

Relação temperatura–volume: lei de Charles

Os balões de ar quente sobem porque o ar expande-se à proporção que é aquecido. O ar mais quente é menos denso que o ar da vizinhança mais fria à mesma pressão. Essa diferença na densidade faz com que o balão suba. De maneira inversa, um balão encolhe quando um gás dentro dele é resfriado, como visto na Figura 10.8.

A relação entre volume de gás e temperatura foi descoberta em 1787 pelo cientista francês Jacques Charles (1746–1823). Charles descobriu que o volume de certa quantidade fixa de gás a pressão constante aumenta linearmente com a temperatura. Alguns dados típicos estão mostrados na Figura 10.9. Observe que a linha (que está

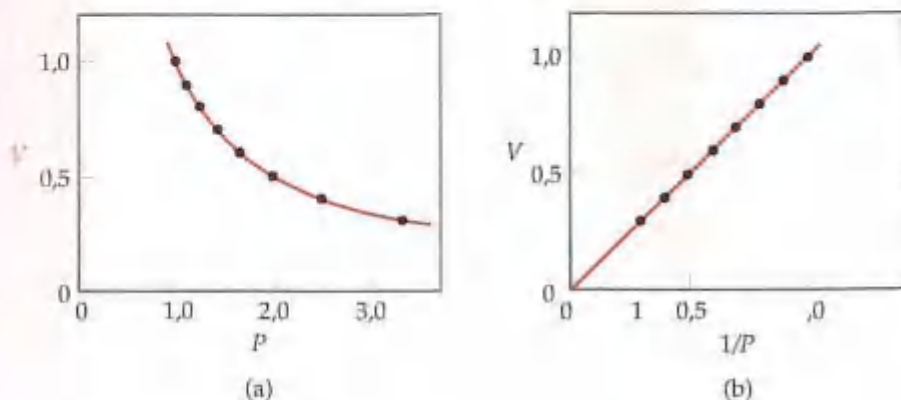



Figura 10.7 Gráficos baseados na lei de Boyle: (a) volume *versus* pressão; (b) volume *versus* $1/P$.

Figura 10.8 À medida que nitrogênio líquido (–196 °C) é derramado sobre um balão, o gás no balão é resfriado e seu volume diminui.

tracejada) extrapolada (estendida) passa pelo valor –273 °C. Observe também que se supõe que o gás tenha volume zero a essa temperatura. Entretanto, essa condição nunca é possível, porque todos os gases se liquefazem ou se solidificam antes de atingir essa temperatura.

Em 1848 William Thomson (1824–1907), um físico britânico cujo título era lord Kelvin, propôs uma escala de temperatura absoluta, hoje conhecida como escala Kelvin. Nessa escala, 0 K, chamado *zero absoluto*, é igual a –273,15 °C. (Seção 1.4) Em termos de escala Kelvin, a **lei de Charles** pode ser expressa como segue: *o volume de certa quantidade fixa de gás mantido a pressão constante é diretamente proporcional à respectiva temperatura absoluta*. Portanto, ao se dobrar a temperatura absoluta, digamos de 200 K para 400 K, o volume do gás dobrará. Matematicamente, a lei de Charles assume a seguinte forma:

$$V = \text{constante} \times T \qquad \text{ou} \qquad \frac{V}{T} = \text{constante} \qquad [10.3]$$

O valor da constante depende da pressão e da quantidade de gás.

Relação quantidade–volume: lei de Avogadro

Conforme adicionamos gás a um balão, ele se expande. O volume de um gás é afetado não apenas pela pressão e temperatura, mas também pela quantidade de gás. A relação entre quantidade de gás e respectivo volume resultou do trabalho de Gay-Lussac (1778–1823) e Amadeo Avogadro (1776–1856).

Gay-Lussac é uma daquelas figuras extraordinárias na história da ciência que realmente poderia ser chamado um aventureiro. Ele estava interessado em balões mais leves que o ar e em 1804 fez com que um deles subisse até uma altura aproximada de 7.000 m — façanha que manteve o recorde de altitude por várias décadas. Para melhor controlar balões mais leves que o ar, os volumes dos gases que reagem entre si estão na proporção dos menores números inteiros. Por exemplo, dois volumes de gás hidrogênio reagem com um volume de gás oxigênio para formar dois volumes de vapor de água, como mostrado na Figura 10.10.

Três anos depois Amadeo Avogadro (Seção 3.4) interpretou a observação de Gay-Lussac propondo o que atualmente é conhecido como **hipótese de Avogadro**: *volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão contêm*

Figura 10.9 Volume de um gás em um sistema fechado como função da temperatura à pressão constante. A linha tracejada é uma extrapolação para temperaturas nas quais a substância não é mais um gás.

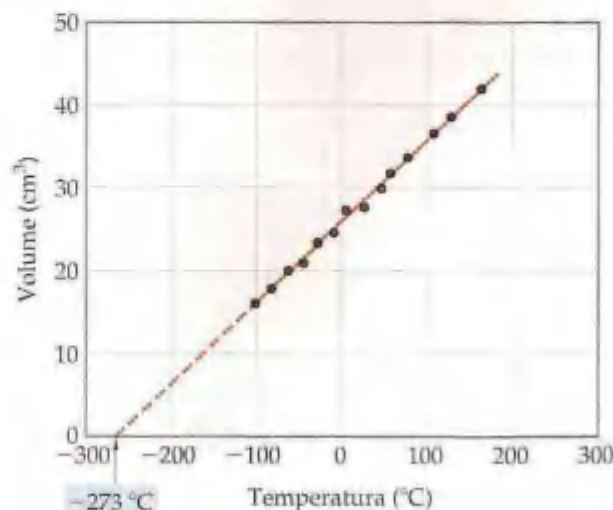
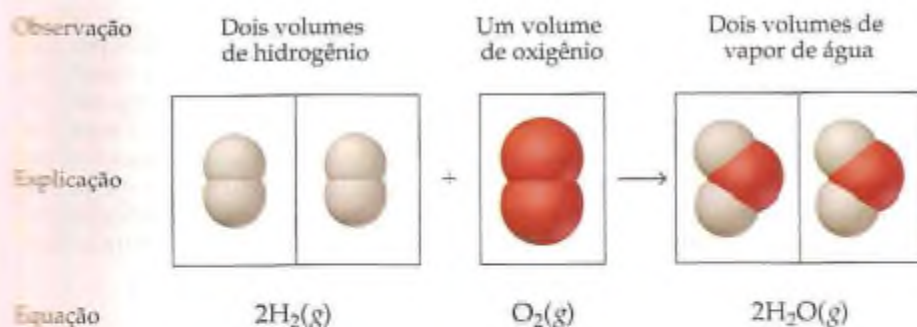



Figura 10.10 Observação experimental de Gay-Lussac sobre os volumes combinantes anexada à explicação de Avogadro sobre esse fenômeno.

Figura 10.11 Comparação ilustrando a hipótese de Avogadro. Observe que o gás hélio consiste em átomos de hélio. Cada gás tem o mesmo volume; temperatura e pressão, conseqüentemente, contêm o mesmo número de moléculas. Como uma molécula de certa substância difere em massa de uma outra molécula, as massas dos gases nos três recipientes são diferentes.

números iguais de moléculas. Por exemplo, experimentos mostram que 22,4 L de um gás a 0 °C e 1 atm contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de gás (isto é, 1 mol), como mostrado na Figura 10.11.

A **lei de Avogadro** resulta da hipótese de Avogadro: *o volume de um gás mantido a temperatura e pressão constantes é diretamente proporcional à quantidade de matéria do gás*. Isto é,

$$V = \text{constante} \times n \qquad [10.4]$$

Portanto, dobrando-se a quantidade de matéria do gás, o volume também dobra se T e P permanecerem constantes.

COMO FAZER 10.3

Suponha que tenhamos um gás confinado em um pistão como mostrado na Figura 10.12. Considere as seguintes variações: **(a)** aquecer o gás de 298 K para 360 K, mantendo a posição atual do pistão. **(b)** Mover o pistão para reduzir o volume do gás de 1 L para 0,5 L. **(c)** Injetar mais gás pela válvula de entrada de gás. Indique se em cada uma dessas variações haverá:

1. diminuição da distância média entre as moléculas
2. aumento da pressão do gás
3. aumento da massa total do gás no cilindro
4. aumento da quantidade de matéria do gás presente

Solução

Análise: precisamos pensar como cada variação no sistema afetará as moléculas de gás ou a condição nas quais elas existem.

Planejamento: perguntaremos como cada uma das variações indicadas poderiam afetar as várias grandezas 1 a 4.

Figura 10.12 Cilindro com pistão e válvula de entrada de gás.

Resolução: **(a)** Aquecer o gás mantendo a posição do pistão não provocará variação no número de moléculas por unidade de volume. Portanto, a distância entre as moléculas, a massa total das moléculas e a quantidade de matéria do gás permanecem constantes. O aumento da temperatura provocará o aumento na pressão. **(b)** Mover o pistão comprime a mesma quantidade de gás para um volume menor. A quantidade de matéria total do gás, e, portanto, a massa total, permanece constante. Entretanto, a distância média entre as moléculas deve diminuir por causa do menor volume em que o gás está contido; pressão aumentará. **(c)** Injetar mais gás no cilindro mantendo o mesmo volume e a mesma temperatura resultará em mais moléculas e, assim, em maior massa e maior quantidade de matéria. A distância média entre os átomos deve diminuir, uma vez que seus números por unidade de volume aumentam. De maneira correspondente, a pressão aumenta.

PRATIQUE

CO é oxidado a CO_2 de acordo com a equação, $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$. Se 2 L de $CO(g)$ são misturados com 2 L de $O_2(g)$, qual é o volume total de gás resultante depois que a reação se completar, supondo que não ocorra nenhuma variação na temperatura ou na pressão total?

Resposta: 3 L

10.4 A equação do gás ideal

Na Seção 10.3 examinamos três leis dos gases historicamente importantes que descrevem as relações entre as quatro variáveis, P, V, T e n, que definem o estado de um gás. Cada lei foi obtida ao se manter duas variáveis constantes para se observar como as outras duas variáveis são afetadas pelas outras. Podemos expressar cada lei como uma relação de proporcionalidade. Usando o símbolo $\propto$, que se lê "é proporcional a", temos:

$$\text{lei de Boyle: } V \propto \frac{1}{P} \qquad (\text{constante } n, T)$$

$$\text{lei de Charles: } V \propto T \qquad (\text{constante } n, P)$$

$$\text{lei de Avogadro: } V \propto n \qquad (\text{constante } P, T)$$

Podemos combinar essas relações para chegar a uma lei de gás mais geral:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Se chamarmos R a constante de proporcionalidade, obtemos:

$$V = R\left(\frac{nT}{P}\right)$$

Reordenando, temos essa relação de forma mais familiar:

$$PV = nRT \qquad [10.5]$$

Essa equação é conhecida como **equação do gás ideal**. Um **gás ideal** é um gás hipotético cujos comportamentos da pressão, do volume e da temperatura são completamente descritos pela equação do gás ideal.

TABELA 10.2 Valores numéricos da constante dos gases, R, em várias unidades

Unidades	Valores numéricos
L atm/mol^{-1} K^{-1}	0,08206
J/mol^{-1} K^{-1}[a]	8,314
cal/mol^{-1} K^{-1}	1,987
m^3 Pa/mol^{-1} K^{-1}[a]	8,314
L torr/mol^{-1} K^{-1}	62,36

[a] Unidade SI.

O termo R na equação do gás ideal é chamado **constante dos gases**. O valor e a unidade de R dependem das unidades de P, V, n e T. A temperatura deve *sempre* ser expressa como temperatura absoluta. A quantidade de gás, n, é normalmente expressa em mols. As unidades escolhidas para pressão e volume são geralmente atm e litros, respectivamente. Entretanto, outras unidades podem ser usadas. Em muitos países a unidade SI Pa (ou kPa) é mais comumente usada. A Tabela 10.2 mostra os valores numéricos de R em várias unidades. Como vimos no quadro "Um olhar mais de perto" a respeito de trabalho PV, na Seção 5.3, o produto

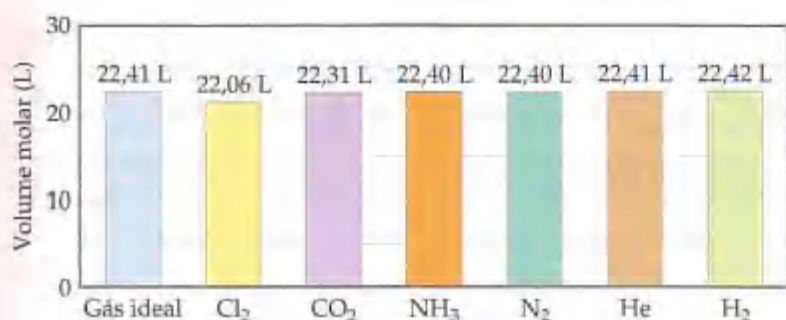



Figura 10.13 Comparando os volumes molares nas CNTP de um gás ideal com vários gases reais.

PV tem a unidade de energia. Dessa forma, a unidade de R pode incluir joules ou calorias. Ao resolver problemas com a equação do gás ideal, as unidades de P, V, n e T devem estar de acordo com as unidades na constante dos gases. Neste capítulo usaremos com mais freqüência o valor de R = 0,08206 L atm/mol K (quatro algarismos significativos) ou 0,0821 L atm/mol K (três algarismos significativos) toda vez que usarmos a equação do gás ideal, consistentes com a unidade de atm para pressão. O uso do valor R = 8,314 J/mol K, coerente com a unidade de Pa para pressão, é também muito comum.

Suponha que temos 1,000 mol de um gás ideal a 1,000 atm e 0,00 °C (273,15 K). De acordo com a equação do gás ideal, o volume do gás é:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1{,}000 \text{ mol})\ (0{,}08206 \text{ L atm/mol K}\ (273{,}15 \text{ K})}{1{,}000 \text{ atm}} = 22{,}41 \text{ L}$$

As condições 0 °C e 1 atm referem-se às **condições normais de temperatura e pressão (CNTP)**. Muitas propriedades dos gases são tabeladas para essas condições. O volume ocupado por 1 mol de um gás ideal nas CNTP, 22,4 L, é conhecido como *volume molar* de um gás ideal nas CNTP.

A equação do gás ideal explica adequadamente as propriedades da maioria dos gases sob várias circunstâncias. Entretanto, ela não é exatamente correta para um gás real. Dessa forma, o volume medido, V, para determinadas condições de P, n e T pode diferir do volume calculado a partir de $PV = nRT$. Para ilustrar, os volumes molares medidos para gases reais nas CNTP são comparados com os volumes calculados de um gás ideal na Figura 10.13. Embora esses gases reais não se equiparem exatamente ao comportamento de gás ideal, as diferenças são tão pequenas que podemos ignorá-las, a não ser que seja para um trabalho muito acurado. Falaremos mais sobre as diferenças entre gases ideais e reais na Seção 10.9.

COMO FAZER 10.4

O carbonato de cálcio, $CaCO_3(s)$, decompõe-se com aquecimento para produzir $CaO(s)$ e $CO_2(g)$. Uma amostra de $CaCO_3$ é decomposta e o dióxido de carbono é coletado em um frasco de 250 mL. Depois de a decomposição se completar, o gás tem pressão de 1,3 atm à temperatura de 31 °C. Qual a quantidade de matéria de gás CO_2 produzida?

Solução

Análise: dados o volume (250 mL), a pressão (1,3 atm) e a temperatura (31 °C) de uma amostra de gás CO_2 e pede-se para calcular a quantidade de matéria de CO_2 na amostra.

Planejamento: como foram dados V, P e T, podemos resolver a equação do gás ideal para a quantidade desconhecida, n.

Resolução: ao analisar e resolver problemas de leis dos gases, é útil tabelar as informações dadas nos problemas para, em seguida, converter os valores para unidades que sejam coerentes com as de R (0,0821 L atm/mol K). Nesse caso os valores dados são:

$$P = 1{,}3 \text{ atm}$$
$$V = 250 \text{ mL} = 0{,}250 \text{ L}$$
$$T = 31\ °\text{C} = (31 + 273) \text{ K} = 304 \text{ K}$$

Lembre-se: *a temperatura absoluta deve sempre ser usada quando a equação do gás ideal for resolvida.*

Agora reordenamos a equação do gás ideal (Equação 10.5) para resolver para n.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1{,}3 \text{ atm})(0{,}250 \text{ L})}{(0{,}0821 \text{ L atm/mol K})(304 \text{ K})} = 0{,}013 \text{ mol de } CO_2$$

Conferência: as unidades apropriadas se cancelam, garantindo assim que reordenemos apropriadamente a equação do gás ideal e convertamos corretamente as unidades.

PRATIQUE

As bolas de tênis são normalmente cheias com ar ou gás N_2 com pressão acima da pressão atmosférica para aumentar seus 'quiques'. Se uma bola de tênis em particular tem volume de 144 cm^3 e contém 0,33 g de gás N_2, qual é a pressão dentro da bola a 24 °C?

Resposta: 2,0 atm

Estratégias na química Cálculos envolvendo muitas variáveis

Na química e por meio de estudos de ciência e matemática, você deverá encontrar problemas que envolvam diversas variáveis medidas experimentalmente, bem como várias constantes físicas diferentes. Neste capítulo encontramos diversos problemas baseados na equação do gás ideal, que consiste em quatro grandezas experimentais — P, V, n e T — e uma constante, R. Dependendo do tipo de problema, talvez seja necessário descobrir quaisquer das quatro grandezas.

Para evitar qualquer dificuldade ao extrair as informações necessárias dos problemas quando diversas variáveis estão envolvidas, sugerimos seguir os seguintes passos à medida que analisa, planeja e resolve tais problemas:

1. *Colocar as informações em uma tabela.* Leia o problema cuidadosamente para determinar qual a grandeza desconhecida e quais grandezas foram dadas. Cada vez que encontrar um valor numérico, anote-o. Em muitos casos, construir uma tabela das informações dadas será útil.

2. *Converta para unidades coerentes.* Como você tem visto, freqüentemente usamos várias unidades diferentes para expressar a mesma grandeza. Tenha certeza de que as grandezas são convertidas para as unidades apropriadas usando os fatores de conversão corretos. Ao usar a equação do gás ideal, por exemplo, geralmente usamos o valor de R que tem as unidades de L atm/mol K. Se a pressão lhe for dada em torr, será necessário convertê-la para atmosferas.

3. *Se uma única equação relaciona muitas variáveis, reordene a equação para fornecer a desconhecida.* Assegure-se de saber como usar a álgebra para resolver a equação para a variável desejada. No caso da equação do gás ideal, os seguintes rearranjos algébricos serão usados uma hora ou outra:

$$P = \frac{nRT}{V}; \quad V = \frac{nRT}{P}; \quad n = \frac{PV}{RT}; \quad T = \frac{PV}{nR}$$

4. *Use a análise dimensional.* Coloque as unidades durante todo o seu cálculo. O uso da análise dimensional permite conferir se você resolveu a equação corretamente. Se as unidades das grandezas na equação cancelam-se apropriadamente, fornecendo as unidades da variável desejada, é provável que tenha usado a equação corretamente.

Algumas vezes os valores para as variáveis necessárias não são fornecidos de forma direta. Ao contrário, são dados valores para outras grandezas que podem ser usados para determinar as variáveis necessárias. Por exemplo, suponha que você tente usar a equação do gás ideal para calcular a pressão de um gás. É fornecida a temperatura do gás, mas não os valores explícitos para n e V. Entretanto, o problema afirma que "a amostra de gás contém 0,15 mol de gás por litro." Podemos transformar essa afirmação na expressão:

$$\frac{n}{V} = 0{,}15 \text{ mol/L}$$

Resolvendo a equação do gás ideal para pressão, obtemos:

$$P = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

Portanto, podemos resolver a equação mesmo que não sejam dados os valores específicos de n e V. Examinaremos como usar a densidade e a massa molar de um gás dessa forma na Seção 10.5.

Como temos enfatizado continuamente, a coisa mais importante que se pode fazer para tornar-se hábil em resolver problemas é praticar com os exercícios do item "Pratique" e com os exercícios no final de cada capítulo. Usando o procedimento sistemático, como esses descritos aqui, você será capaz de minimizar as dificuldades em resolver problemas envolvendo muitas variáveis.

Relacionando a equação do gás ideal e as leis dos gases

As leis dos gases simples que abordamos na Seção 10.3, como a lei de Boyle, são casos especiais da equação ideal dos gases. Por exemplo, quando a quantidade de gás e a temperatura são mantidas constantes, n e T têm valores fixos. Dessa forma, o produto nRT é o produto de três constantes e deve por si só ser constante.

$$PV = nRT = \text{constante} \quad \text{ou} \quad PV = \text{constante} \qquad [10.6]$$

Assim, temos a lei de Boyle. Vemos que se n e T são constantes, os valores individuais de P e V podem variar, mas o produto PV deve permanecer também constante.

Podemos usar a lei de Boyle para determinar como o volume de um gás varia quando sua pressão varia. Por exemplo, se um cilindro de metal comporta 50,0 L de gás O_2 a 18,5 atm e 21 °C, qual o volume que o gás ocupará se a temperatura for mantida a 21 °C enquanto a pressão é reduzida para 1,00 atm? Uma vez que o produto PV é uma constante quando um gás é mantido com n e T constantes, sabemos que:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad [10.7]$$

Onde P_1 e V_1 são os valores iniciais e P_2 e V_2 são os valores finais. Dividindo ambos os lados dessa equação por P_2, obtemos o volume final, V_2.

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2}$$

Substituindo as quantidades dadas na equação, obtemos:

$$V_2 = (50{,}0 \text{ L})\left(\frac{18{,}5 \text{ atm}}{1{,}00 \text{ atm}}\right) = 925 \text{ L}$$

A resposta é razoável porque os gases expandem-se à medida que as respectivas pressões diminuem.

De modo similar, podemos começar com a equação do gás ideal e derivar a relação entre quaisquer outras duas variáveis, V e T (lei de Charles), n e V (lei de Avogadro), ou P e T. Em "Como fazer 10.5" há um exemplo de como essas relações podem ser derivadas e utilizadas.

COMO FAZER 10.5

A pressão do gás em uma lata de aerossol é 1,5 atm a 25 °C. Supondo que o gás dentro da lata obedece à equação do gás ideal, qual seria a pressão se a lata fosse aquecida a 450 °C?

Solução

Análise: dadas a pressão e a temperatura do gás a 1,5 atm e 25 °C, pede-se a pressão a temperatura mais alta (450 °C).

Planejamento: o volume e a quantidade de matéria do gás não variam; logo, devemos usar a relação interligando a pressão e a temperatura. Convertendo a temperatura para a escala Kelvin e colocando em uma tabela a informação dada, temos:

	P	T
Inicial	1,5 atm	298 K
Final	P_2	723 K

Resolução: para determinar como P e T estão relacionados, começamos com a equação do gás ideal e isolamos as quantidades que não variam (n, V e R) em um lado, e as variáveis (P e T) no outro.

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante}$$

Uma vez que o quociente P/T é uma constante, podemos escrever:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

onde os índices inferiores 1 e 2 representam os estados iniciais e finais, respectivamente. Reordenando para resolver para P_2 e substituindo os valores dados, obtêm-se:

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = (1{,}5 \text{ atm})\left(\frac{723 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right) = 3{,}6 \text{ atm}$$

Conferência: essa resposta é intuitivamente coerente – com o aumentdo da temperatura de um gás há aumento da pressão. Está evidente a partir deste exemplo por que as latas de aerossol possuem aviso para não ser incineradas.

PRATIQUE

Um grande tanque de estocagem de gás natural é arranjado de tal forma que a pressão é mantida a 2,20 atm. Em um dia frio de dezembro na Europa, quando a temperatura é –15 °C (4 °F), o volume do gás no tanque é 807 m^3. Qual é o volume da mesma quantidade de gás em um dia quente de julho, quando a temperatura é 31 °C (88 °F)?

Resposta: 951 m^3

Freqüentemente deparamos com a situação na qual P, V e T variam enquanto a quantidade de matéria de gás permanece fixa. Como n é constante nessas circunstâncias, a equação do gás ideal é:

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$$

Se representarmos as condições inicial e final de pressão, temperatura e volume pelos índices inferiores 1 e 2, respectivamente, podemos escrever

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad [10.8]$$

COMO FAZER 10.6

Um balão cheio tem volume de 6,0 L no nível do mar (1,0 atm) e é incitado a subir até que a pressão seja 0,45 atm. Durante a subida a temperatura do gás cai de 22 °C para –21 °C. Calcule o volume do balão a essa altitude final.

Solução

Análise: precisamos determinar um novo volume para uma amostra de gás em uma situação onde tanto a pressão quanto a temperatura variem.

Planejamento: vamos de novo proceder convertendo a temperatura para a escala Kelvin e colocar em uma tabela a informação dada.

	P	V	T
Inicial	1,0 atm	6,0 L	295 K
Final	0,45 atm	V_2	252 K

Uma vez que n é constante, podemos usar a Equação 10.8.

Resolução: reordenando para resolver para V_2, obtemos:

$$V_2 = V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} = (6,0\ \text{L})\left(\frac{1,0\ \text{atm}}{0,45\ \text{atm}}\right)\left(\frac{252\ \text{K}}{295\ \text{K}}\right) = 11\ \text{L}$$

Conferência: o resultado parece coerente. Observe que o cálculo envolve multiplicar o volume inicial por uma razão de pressões e uma razão de temperaturas. Intuitivamente esperamos que a diminuição da pressão provoque o aumento do volume. Similarmente, a diminuição da temperatura deverá provocar diminuição do volume. Observe que a diferença nas pressões é mais drástica que a diferença nas temperaturas. Portanto, devemos supor que o efeito da variação da pressão predomine na determinação do volume final — o que é verdadeiro.

PRATIQUE

Uma amostra de 0,50 mol de gás oxigênio é confinada em um cilindro a 0 °C com um pistão móvel, como mostrado na Figura 10.12. O gás tem pressão inicial de 1,0 atm. Ele é, em seguida, comprimido por um pistão de tal forma que o volume final seja a metade do inicial. A pressão final do gás é 2,2 atm. Qual é a temperatura final do gás em graus Celsius?

Resposta: 27 °C

10.5 Aplicações adicionais da equação do gás ideal

A equação do gás ideal pode ser usada para definir a relação entre a densidade de um gás e a respectiva massa molar e para calcular os volumes de gases formados ou consumidos em reações químicas.

Densidades de gases e massa molar

A equação do gás ideal tem muitas aplicações ao medir e calcular a densidade do gás. A densidade tem unidades de massa por unidade de volume. Podemos ordenar a equação dos gases para obter a quantidade de matéria por unidade de volume.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Observe que n/V tem as unidades de mols por litro. Suponha que multipliquemos ambos os lados dessa equação pela massa molar, $\mathcal{M}$, que é o número de gramas em 1 mol de certa substância:

$$\frac{n\mathcal{M}}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \qquad [10.9]$$

O produto das quantidades n/V e $\mathcal{M}$ é igual à densidade em g/L, como visto a partir de suas unidades:

ATIVIDADE
Densidade de gases

$$\frac{\text{mols}}{\text{litro}} \times \frac{\text{gramas}}{\text{mols}} = \frac{\text{gramas}}{\text{litro}}$$

A densidade, d, de um gás é dada pela expressão à direita da equação 10.9:

$$d = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \qquad [10.10]$$

A partir da Equação 10.10, vemos que a densidade de um gás depende de sua pressão, de sua massa molar e de sua temperatura. Quanto maiores a massa molar e a pressão, menos denso o gás. Apesar de os gases formarem misturas homogêneas independentemente de suas identidades, um gás menos denso se localizará acima de um gás mais denso na ausência de mistura. Por exemplo, CO_2 tem massa molar maior que N_2 ou O_2 e é, conseqüentemente mais denso do que o ar. Quando o CO_2 é liberado de um extintor de incêndio, como mostrado na Figura 10.14, ele cobre o fogo, impedindo O_2 de atingir o material combustível. O fato de que um gás mais quente é menos denso que um gás mais frio explica por que o ar quente sobe. A diferença entre as densidades do ar quente e frio é responsável pela subida de balões de ar quente. É também responsável por muitos fenômenos no clima, como a formação de grandes nuvens durante as tempestades com relâmpagos.

Figura 10.14 O gás CO_2 de um extintor de incêndio é mais denso que o ar. CO_2 resfria-se significantemente à medida que ele sai do extintor. O vapor de água no ar é condensado pelo gás CO_2 frio e forma uma nuvem branca, acompanhando CO_2 incolor.

COMO FAZER 10.7

Qual é a densidade do vapor de tetracloreto de carbono a 714 torr e 125 °C?

Solução

Análise: para encontrar a densidade, dadas a temperatura e a pressão, precisamos usar a Equação 10.10.

Planejamento: antes que possamos usar a Equação 10.10, precisamos converter as quantidades necessárias para as unidades apropriadas. A massa molar de CCl_4 é 12,0 + (4)(35,5) = 154,0 g/mol. Devemos converter a temperatura para a escala Kelvin e a pressão para atmosferas.

Resolução: usando a Equação 10.10, temos

$$d = \frac{(714 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr})(154{,}0 \text{ g/mol})}{(0{,}0821 \text{ L atm/mol K})(398 \text{ K})} = 4{,}43 \text{ g/L}$$

Conferência: se dividirmos a massa molar (g/mol) pela densidade (g/L), obtemos L/mol. O valor numérico é aproximadamente 154/4,4 = 35. Essa é uma aproximação grosseiramente correta para o volume molar de um gás aquecido a 125 °C a uma pressão próxima à pressão atmosférica, tornando a resposta coerente.

PRATIQUE

A massa molar média da atmosfera na superfície de Titã, a maior lua de Saturno, é 28,6 g/mol. A temperatura da superfície é 95 K e a pressão, 1,6 atm. Supondo o comportamento ideal, calcule a densidade da atmosfera de Titã.

Resposta: 5,9 g/L

A Equação 10.10 pode ser reorganizada para que se ache a massa molar de um gás:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \quad [10.11]$$

Portanto, podemos usar a densidade de um gás medida experimentalmente para determinar a massa molar das moléculas de gás, como mostrado em "Como fazer 10.8".

COMO FAZER 10.8

Uma série de medidas é feita para se determinar a massa molar de um gás desconhecido. Primeiro, um grande frasco é evacuado e consta que ele pesa 134,567 g. Então, ele é cheio com o gás a uma pressão de 735 torr a 31 °C e pesado novamente; sua massa é agora 137,456 g. Finalmente, o frasco é cheio com água a 31 °C e é encontrada uma massa de 1.067,9 g. (A densidade da água a essa temperatura é 0,997 g/mL.) Supondo que a equação do gás ideal se aplica, calcule a massa molar do gás desconhecido.

Solução

Análise: dadas a informação sobre a massa, a temperatura e a pressão para o gás, pede-se calcular a respectiva massa molar.

Planejamento: precisamos usar a informação sobre a massa dada para calcular o volume do recipiente e a massa do gás dentro dele. A partir disso, calculamos a densidade do gás e a seguir aplicamos a Equação 10.11 para calcular a massa molar do gás.

Resolução: a massa do gás é a diferença entre a massa do frasco cheio com o gás e a massa do frasco vazio (evacuado):

$$137{,}456 \text{ g} - 134{,}567 \text{ g} = 2{,}889 \text{ g}$$

O volume do gás é igual ao de água que o frasco pode comportar. O volume de água é calculado a partir de sua massa e densidade. A massa da água é a diferença entre as massas do frasco cheio e vazio:

$$1.067{,}9 \text{ g} - 134{,}567 \text{ g} = 933{,}3 \text{ g}$$

Reordenando a equação para densidade ($d = m/V$), temos:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{(933{,}3 \text{ g})}{(0{,}997 \text{ g/mL})} = 936 \text{ mL}$$

Conhecendo a massa do gás (2,889 g) e seu volume (936 mL), podemos calcular a densidade do gás:

$$2{,}889 \text{ g}/0{,}936 \text{ L} = 3{,}09 \text{ g/L}$$

Depois de converter a pressão para atmosferas e a temperatura para kelvins, podemos usar a Equação 10.11 para calcular a massa molar:

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{(3{,}09 \text{ g/L})\ (0{,}0821 \text{ L atm/mol K})(304 \text{ K})}{(735/760) \text{ atm}} = 79{,}7 \text{g/mol}$$

Conferência: as unidades encaixam-se apropriadamente e o valor da massa molar obtido é coerente para uma substância que é gasosa a uma temperatura próxima à temperatura ambiente.

PRATIQUE

Calcule a massa molar média do ar seco se sua densidade for 1,17 g/L a 21 °C e 740,0 torr.

Resposta: 29,0 g/mol

Volumes de gases em reações químicas

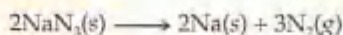
ANIMAÇÃO
Air bags

Entender as propriedades de gases é importante porque os gases são muitas vezes reagentes ou produtos nas reações químicas. Por essa razão, geralmente estamos diante de cálculos de volumes de gases consumidos ou produzidos nas reações. Vimos que os coeficientes em equações químicas ba-

lanceadas fornecem as quantidades relativas (em mols) de reagentes e produtos em certa reação. A quantidade de matéria de um gás, por sua vez, está relacionada com P, V e T.

COMO FAZER 10.9

Os *air bags* de segurança em automóveis contêm gás nitrogênio gerado pela decomposição rápida de azida de sódio, NaN_3:

$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

Se um *air bag* tem um volume de 36 L e contém gás nitrogênio a uma pressão de 1,15 atm à temperatura de 26,0 °C, quantos gramas de NaN_3 devem ser decompostos?

Solução

Análise: esse é um problema de vários passos. São dadas informações sobre o gás N_2 (volume, pressão e temperatura) e a equação química para a reação na qual N_2 é gerado. Devemos usar essa informação para calcular o número de gramas necessário para se obter N_2 necessário.

Planejamento: precisamos usar os dados do gás e a equação do gás ideal para calcular a quantidade de matéria do gás N_2 necessária para o *air bag* operar corretamente. Podemos usar a equação balanceada para determinar a quantidade de matéria de NaN_3. Finalmente, converteremos mols de NaN_3 em gramas.

Resolução: a quantidade de matéria de N_2 é dada por:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1{,}15\ \text{atm})(36\ \text{L})}{(0{,}0821\ \text{L atm/mol K})(299\ \text{K})} = 1{,}7\ \text{mol de } N_2$$

A partir daqui usamos os coeficientes na equação balanceada para calcular a quantidade de matéria de NaN_3.

$$(1{,}7\ \text{mol de } N_2)\left(\frac{2\ \text{mols de } NaN_3}{3\ \text{mols de } N_2}\right) = 1{,}1\ \text{mol de } NaN_3$$

Finalmente, usando a massa molar de NaN_3, convertemos mols de NaN_3 em gramas:

$$(1{,}1\ \text{mol de } NaN_3)\left(\frac{65{,}0\ \text{g de } NaN_3}{1\ \text{mol de } NaN_3}\right) = 72\ \text{g } NaN_3$$

Conferência: a melhor maneira de conferir a abordagem é ter certeza de que as unidades cancelam-se apropriadamente em cada passo nos cálculos, apresentando a correta unidade na resposta, g.

PRATIQUE

No primeiro passo do processo industrial para produzir ácido nítrico, a amônia reage com o oxigênio na presença de um catalisador apropriado para formar óxido nítrico e vapor de água:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Quantos litros de $NH_3(g)$ a 850 °C e 5,00 atm são necessários para reagir com 1,00 mol de $O_2(g)$ nessa reação?

Resposta: 14,8 L

10.6 Mistura de gases e pressões parciais

ATIVIDADE
Pressões parciais

Até aqui consideramos apenas o comportamento de gases puros – os que consistem em uma única substância no estado gasoso. Como lidamos com gases compostos de uma mistura de duas ou mais substâncias diferentes? Enquanto estudava as propriedades do ar, John Dalton (Seção 2.1) observou que a *pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais que cada gás exerceria se estivesse sozinho*. A pressão exercida por um componente em particular de certa mistura de gases é chamada **pressão parcial** daquele gás, e a observação de Dalton é conhecida como **lei de Dalton das pressões parciais**.

A química no trabalho Gasodutos

Muitas pessoas não têm conhecimento da vasta rede de encanamentos subterrâneos que envolvem o mundo desenvolvido. Os encanamentos são usados para transportar grandes quantidades de líquidos e gases por distâncias consideráveis. Por exemplo, os encanamentos transportam gás natural (metano) a partir de enormes campos de gás natural na Sibéria para a Europa Ocidental. O gás natural da Argélia é transportado para a Itália através de um gasoduto de 120 cm de diâmetro e 2.500 km de comprimento que se estende pelo mar Mediterrâneo a profundezas de 600 m. Nos Estados Unidos o sistema de encanamentos consiste em linhas-tronco de encanamentos de diâmetro grande para transporte de distâncias longas, com ramificações de diâmetro menor e pressão mais baixa para transporte local para e a partir das linhas-tronco.

Basicamente todas as substâncias que são gases nas CNTP são transportadas comercialmente através de encanamentos, incluindo amônia, dióxido de carbono, monóxido de carbono, cloro, etano, hélio, hidrogênio e metano. O maior volume transportado até agora, todavia, é de gás natural. O gás rico em metano de óleo e poços de gás é processado para remover substâncias particuladas, água e várias impurezas gasosas, como sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. O gás é a seguir comprimido para pressões na faixa entre 3,5 Mpa (35 atm) e 10 Mpa (100 atm), dependendo da idade e do diâmetro do encanamento (Figura 10.15). Os encanamentos de longa distância têm aproximadamente 40 cm de diâmetro e são feitos de aço. A pressão é mantida por grandes estações compressoras ao longo do gasoduto, espaçadas em intervalos de 80 a 160 km.

Lembre-se da Figura 5.24, em que se comentava ser o gás natural a principal fonte de energia para os Estados Unidos. Para alcançar essa demanda, o metano deve ser transportado de poços por todo os Estados Unidos e Canadá para todas as partes do país. O comprimento total dos gasodutos para transporte de gás natural nos Estados Unidos é aproximadamente 6×10^5 km e continua crescendo. Os Estados Unidos são divididos em sete regiões. A entrega total de gás natural para elas excede $2{,}7 \times 10^{12}$ L (medidos nas CNTP), que é quase 100 bilhões de pés cúbicos por dia! O volume de gasodutos seria inteiramente inadequado para gerenciar as enormes quantidades de gás natural colocadas e tiradas do sistema de forma contínua. Por essa razão, instalações de estocagem no subsolo, como as cavernas de sal e outras formações naturais, são empregadas para armazenar grandes quantidades de gás.

Figura 10.15 Estação de revezamento de encanamentos de gás natural.

Se permitirmos que P_t seja a pressão total e P_1, P_2, P_3 etc. sejam as pressões parciais dos gases na mistura, podemos escrever a lei de Dalton como segue:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \qquad [10.12]$$

Essa equação implica que cada gás na mistura comporta-se de forma independente, como podemos ver pela análise a seguir. Designamos de n_1, n_2, n_3 a quantidade de matéria de cada um dos gases na mistura, e de n_t a quantidade de matéria total do gás ($n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$).

Se cada um dos gases obedece à equação do gás ideal, podemos escrever:

$$P_1 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right), \quad P_2 = n_2\left(\frac{RT}{V}\right), \quad P_3 = n_3\left(\frac{RT}{V}\right)\text{etc.}$$

Todos os gases na mistura estão à mesma temperatura e ocupam o mesmo volume. Conseqüentemente, substituindo na Equação 10.12, obtemos:

$$P_t = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)\frac{RT}{V} = n_t\left(\frac{RT}{V}\right) \qquad [10.13]$$

Isto é, a pressão total a temperatura e volume constantes é determinada pela quantidade de matéria total do gás presente, independentemente de esse total representar apenas uma substância ou uma mistura.

COMO FAZER 10.10

Uma mistura gasosa feita de 6,00 g de O_2 e 9,00 g de CH_4 é colocada em recipiente de 15,0 L a 0 °C. Qual é a pressão parcial de cada gás e a pressão total no recipiente?

Solução

Análise: precisamos calcular a pressão para dois gases diferentes em um mesmo volume.

Planejamento: como cada gás comporta-se de forma independente, podemos usar a equação do gás ideal para calcular a pressão que cada um exerceria se o outro não estivesse presente.

Resolução: devemos primeiro converter a massa de cada gás para quantidade de matéria:

$$n_{O_2} = (6{,}00 \text{ g de } O_2)\left(\frac{1 \text{ mol de } O_2}{32{,}0 \text{ g de } O_2}\right) = 0{,}188 \text{ mol de } O_2$$

$$n_{CH_4} = (9{,}00 \text{ g de } CH_4)\left(\frac{1 \text{ mol de } CH_4}{16{,}0 \text{ g de } CH_4}\right) = 0{,}563 \text{ mol de } CH_4$$

Podemos agora usar a equação do gás ideal para calcular a pressão parcial de cada gás:

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{(0{,}188 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L atm/mol de K})(273 \text{ K})}{15{,}0 \text{ L}} = 0{,}281 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}RT}{V} = \frac{(0{,}563 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L atm/mol de K})(273 \text{ K})}{15{,}0 \text{ L}} = 0{,}841 \text{ atm}$$

De acordo com a lei de Dalton (Equação 10.12), a pressão total no recipiente é a soma das pressões parciais:

$$P_t = P_{O_2} + P_{CH_4} = 0{,}281 \text{ atm} + 0{,}841 \text{ atm} = 1{,}122 \text{ atm}$$

Conferência: fazer estimativas aproximadas é uma boa prática, mesmo quando você sente que não precisa conferir sua resposta. Nesse caso, a pressão de 1 atm parece correta para uma mistura de aproximadamente 0,2 mol de O_2 (6/32) e um pouco mais que 0,5 mol de CH_4 (9/16), juntos em um volume de 15,0 L, porque um mol de um gás ideal a 1 atm de pressão e 0 °C ocupa aproximadamente 22 L.

PRATIQUE

Qual é a pressão total exercida por uma mistura de 2,00 g de H_2 e 8,00 g de N_2 a 273 K em um recipiente de 10,0 L?
Resposta: 2,86 atm

Pressões parciais e frações em quantidade de matéria

Como cada gás em uma mistura comporta-se de forma independente, podemos relacionar a quantidade de certo gás em uma mistura com sua pressão parcial. Para um gás ideal, $P = nRT/V$, e portanto podemos escrever:

$$\frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1RT/V}{n_tRT/V} = \frac{n_1}{n_t} \qquad [10.14]$$

A razão n_1/n_t é chamada fração em quantidade de matéria do gás 1, que representamos por X_1. A **fração em quantidade de matéria** ou **fração em mol**, X, é um número sem dimensão que expressa a razão entre a quantidade de matéria de certo componente e a quantidade de matéria total na mistura. Podemos reordenar a Equação 10.14 para fornecer:

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_t}\right)P_t = X_1P_t \qquad [10.15]$$

Portanto, a pressão parcial de um gás em uma mistura é sua fração em quantidade de matéria multiplicada pela pressão total.

A fração em quantidade de matéria de N_2 no ar é 0,78 (isto é, 78% das moléculas no ar são N_2). Se a pressão barométrica total for 760 torr, a pressão parcial de N_2 será:

$$P_{N_2} = (0{,}78)\,(760 \text{ torr}) = 590 \text{ torr}$$

Esse resultado é intuitivamente coerente: como N_2 compreende 78% da mistura, ele contribui com 78% da pressão total.

COMO FAZER 10.11

Um estudo dos efeitos de certos gases no crescimento de plantas requer uma atmosfera sintética composta de 1,5% mol de CO_2, 18,0% mol de O_2 e 80,5% mol de Ar. **(a)** Calcule a pressão parcial de O_2 na mistura se a pressão atmosférica total for 745 torr. **(b)** Se a atmosfera é para ser mantida em um espaço de 120 L a 295 K, qual é a quantidade de matéria de O_2 necessária?

Solução

Análise: precisamos determinar a quantidade de matéria de O_2 necessária para perfazer uma atmosfera sintética, dada a composição percentual.

Planejamento: calcularemos a pressão parcial de O_2, a seguir continuaremos para calcular a quantidade de matéria de O_2, àquela pressão, necessária para ocupar 120 L.

Resolução: (a) A quantidade de matéria percentual é exatamente igual à fração em quantidade de matéria multiplicada por 100. Portanto, a fração em quantidade de matéria do O_2 é 0,180. Usando a Equação 10.15, temos:

$$P_{O_2} = (0{,}180)\ (745\ \text{torr}) = 134\ \text{torr}$$

(b) Colocando as variáveis dadas em uma tabela e convertendo-as para as unidades apropriadas, temos:

$$P_{O_2} = (134\ \text{torr})\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right) = 0{,}176\ \text{atm}$$

$$V = 120\ \text{L}$$

$$n_{O_2} = ?$$

$$R = 0{,}0821\ \frac{\text{L atm}}{\text{mol de K}}$$

$$T = 295\ \text{K}$$

Resolvendo a equação do gás ideal para n_{O_2}, temos:

$$n_{O_2} = P_{O_2}\left(\frac{V}{RT}\right) = (0{,}176\ \text{atm})\ \frac{120\ \text{L}}{0{,}0821\ \text{L atm/mol de K})\ (295\ \text{K})} = 0{,}872\ \text{mol}$$

Conferência: as unidades conferem satisfatoriamente e a resposta parece estar na ordem de magnitude correta.

PRATIQUE

A partir dos dados coletados pela *Voyager 1*, os cientistas têm estimado a composição da atmosfera de Titã, a maior lua de Saturno. A pressão total na superfície de Titã é 1.220 torr. A atmosfera consiste em 82% mol de N_2, 12% mol de Ar e 6,0% mol de CH_4. Calcule a pressão parcial de cada um desses gases na atmosfera de Titã.

Resposta: $1{,}0 \times 10^3$ torr de N_2, $1{,}5 \times 10^2$ torr de Ar e 73 torr de CH_4.

Coletando gases sobre a água

Um experimento que aparece freqüentemente durante o trabalho de laboratório envolve determinar a quantidade de matéria do gás coletado a partir de uma reação química. Algumas vezes esse gás é coletado sobre a água. Por exemplo, clorato de potássio sólido, $KClO_3$, pode ser decomposto por aquecimento em um tubo de ensaio em uma montagem como a mostrada na Figura 10.16. A equação balanceada para a reação é:

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g) \qquad [10.16]$$

O gás oxigênio é coletado em um béquer inicialmente cheio de água e invertido em uma panela de água.

Figura 10.16 (a) Coleta de gás sobre a água. (b) Quando o gás tiver sido coletado, o béquer é levantado ou abaixado de forma que as alturas de água dentro e fora do frasco de coleta fiquem iguais. A pressão total dos gases dentro do frasco é igual à pressão atmosférica.

O volume de gás coletado é medido ao se levantar ou abaixar o béquer quanto necessário até que os níveis de água dentro e fora dele sejam os mesmos. Quando se satisfaz essa condição, a pressão dentro do béquer é igual à pressão atmosférica do lado de fora. A pressão total dentro do béquer é a soma das pressões do gás coletado e de vapor da água em equilíbrio com a água líquida.

$$P_{total} = P_{gás} + P_{H_2O} \qquad [10.17]$$

A pressão exercida pelo vapor de água, P_{H_2O}, a várias temperaturas está relacionada no Apêndice B.

COMO FAZER 10.12

Uma amostra de $KClO_3$ é decomposta parcialmente (Equação 10.16), produzindo gás O_2, coletado sobre a água, como mostra a Figura 10.16. O volume de gás coletado é 0,250 L a 26 °C e 765 torr de pressão total. **(a)** Qual é a quantidade de matéria de O_2 coletada? **(b)** Qual é a massa, em gramas, de $KClO_3$ decomposta?

Solução

Análise: primeiro precisamos calcular a quantidade de matéria do gás O_2 em um recipiente que também contém um segundo gás (vapor de água). Em segundo lugar, precisamos usar a estequiometria da reação para calcular a quantidade de matéria do reagente $KClO_3$ decomposta.

(a) Planejamento: se colocarmos as informações apresentadas em uma tabela, veremos que são dados os valores para V e T. Para calcular a incógnita, n_{O_2}, precisamos também conhecer a pressão de O_2 no sistema. Conseqüentemente, precisamos antes determinar a pressão parcial do gás O_2 na mistura de O_2 e vapor de H_2O coletados sobre a água.

Resolução: a pressão parcial do gás O_2 é a diferença entre a pressão total, 765 torr, e a pressão do vapor de água a 26 °C, 25 torr (Apêndice B):

$$P_{O_2} = 765 \text{ torr} - 25 \text{ torr} = 740 \text{ torr}$$

Podemos usar a equação do gás ideal para obter a quantidade de matéria de O_2, que nos fornece:

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2}V}{RT} = \frac{(740 \text{ torr})(1 \text{ atm}/760 \text{ torr})(0{,}250 \text{ L})}{(0{,}0821 \text{ L atm/mol de K})\ (299 \text{ K})} = 9{,}92 \times 10^{-3} \text{ mol de } O_2$$

(b) Planejamento: podemos usar a equação química balanceada para determinar a quantidade de matéria de $KClO_3$ decomposta a partir da quantidade de matéria de O_2 formada, em seguida converter quantidade de matéria de $KClO_3$ em gramas de $KClO_3$.

Resolução: a partir da Equação 10.16, temos que 2 mols de $KClO_3 \simeq 3$ mol de O_2. A massa molar de $KClO_3$ é 122,6 g/mol. Portanto, podemos converter a quantidade de matéria de O_2 que encontramos no item (a) para a quantidade de matéria de $KClO_3$ e gramas de $KClO_3$:

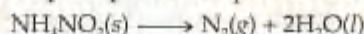
$$(9{,}92 \times 10^{-3} \text{ mols de } O_2)\left(\frac{2 \text{ mols de } KClO_3}{3 \text{ mols de } O_2}\right)\left(\frac{122{,}6 \text{ g de } KClO_3}{1 \text{ mol de } KClO_3}\right) = 0{,}811 \text{ g de } KClO_3$$

Conferência: como sempre, procuramos ter certeza de que as unidades são canceladas apropriadamente nos cálculos. Além disso, a quantidade de matéria de O_2 e $KClO_3$ parecem coerentes, dado o pequeno volume de gás coletado.

Comentário: muitos compostos químicos que reagem com a água e o vapor de água seriam degradados pela exposição ao gás úmido. Dessa forma, em laboratórios de pesquisa, os gases são geralmente secos passando o gás úmido sobre uma substância que absorva água (um *dessecante*), como o sulfato de cálcio, $CaSO_4$. Os cristais de sulfato de cálcio são vendidos com o nome registrado de Drierite™.

PRATIQUE

O nitrito de amônio, NH_4NO_2, decompõe-se por aquecimento para formar gás N_2:

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

Quando uma amostra de NH_4NO_2 é decomposta em um tubo de ensaio, como na Figura 10.16, 511 mL de gás N_2 são coletados sobre a água a 26 °C e 745 torr de pressão total. Quantos gramas de NH_4NO_2 foram decompostos?

Resposta: 1,26 g

10.7 Teoria cinética molecular

ANIMAÇÃO
Energia cinética de moléculas de gás

A equação do gás ideal descreve *como* os gases se comportam, mas não explica *por que* eles se comportam de determinada maneira. Por que um gás expande quando aquecido a pressão constante? Ou, por que sua pressão aumenta quando o gás é comprimido a temperatura constante? Para entender as propriedades físicas dos gases, precisamos de um modelo que nos ajude a imaginar o que acontece às partículas de gás à proporção que condições como pressão ou temperatura variem. Tal modelo, conhecido como **teoria cinética molecular**, foi desenvolvido durante um período de aproximadamente cem anos, culminando em 1857 quando Rudolf Clausius (1822–1888) publicou uma forma completa e satisfatória da teoria.

A teoria cinética molecular (a teoria das moléculas em movimento) é resumida pelas seguintes afirmações:

1. Os gases consistem em grande número de moléculas que estão em movimento contínuo e aleatório. (A palavra *molécula* é usada aqui para designar a menor partícula de qualquer gás; alguns gases, como os nobres, consistem em átomos individuais.)
2. O volume de todas as moléculas do gás é desprezível comparado ao volume total no qual o gás está contido.
3. As forças atrativas e repulsivas entre as moléculas de gás são desprezíveis.
4. A energia pode ser transferida entre as moléculas durante as colisões, mas a energia cinética *média* das moléculas não varia com o tempo, desde que a temperatura do gás permaneça constante. Em outras palavras, as colisões são perfeitamente elásticas.
5. A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura absoluta. Para certa temperatura, as moléculas de todos os gases têm a mesma energia cinética média.

A teoria cinética molecular explica tanto a pressão quanto a temperatura em nível molecular. A pressão de um gás é provocada pelas colisões das moléculas com as paredes do recipiente, como mostrado na Figura 10.17. A magnitude da pressão é determinada tanto pela freqüência quanto pela força com que as moléculas batem nas paredes.

A temperatura absoluta de um gás é uma medida da energia cinética *média* de suas moléculas. Se dois gases diferentes estão à mesma temperatura, suas moléculas têm a mesma energia cinética média. Se a temperatura absoluta de um gás é dobrada (digamos de 200 K para 400 K), a energia cinética média de suas moléculas dobra. Assim, o movimento molecular aumenta com o aumento da temperatura.

Apesar de as moléculas em uma amostra de gás terem uma energia cinética *média* e, em conseqüência, uma velocidade média, as moléculas individuais movem-se a velocidades variadas. As moléculas em movimento sofrem colisões freqüentes com outras moléculas. O momento é conservado em cada colisão, mas uma das moléculas que estiver colidindo pode ser desviada a alta velocidade enquanto a outra praticamente pára de uma só vez. O resultado é que as moléculas a qualquer instante têm faixa larga de velocidades. A Figura 10.18 ilustra a distribuição das velocidades moleculares para o gás nitrogênio a 0 °C (linha azul) e a 100 °C (linha vermelha). A curva mostra a fração das moléculas movendo-se a cada velocidade. A altas temperaturas, uma fração de moléculas move-se a altas velocidades; a distribuição da curva desloca-se em direção às altas velocidades e de lá em direção às maiores energias cinéticas médias.

Figura 10.17 A pressão de um gás é provocada pelas colisões das moléculas de gás com as paredes de seus recipientes.

A Figura 10.18 também mostra o valor da **velocidade média quadrática (vmq)**, u, das moléculas a cada temperatura. Essa quantidade é a velocidade de uma molécula possuindo energia cinética média. A velocidade vmq não é exatamente a mesma coisa que velocidade média. Entretanto, a diferença entre as duas é pequena.[1]

---

1 Para ilustrar a diferença entre a velocidade vmq e a velocidade média, considere quatro objetos com velocidades de 4,0, 6,0, 10,0 e 12,0 m/s. A velocidade média deles é ¼(4,0 + 6,0 + 10,0 + 12,0) = 8,0 m/s. A velocidade vmq, u, entretanto, é a raiz quadrada da média das velocidades das moléculas elevadas ao quadrado:

$$\sqrt{\tfrac{1}{4}(4{,}0^2 + 6{,}0^2 + 10{,}0^2 + 12{,}0^2)} = \sqrt{74{,}0} = 8{,}6 \text{ m/s}$$

Para um gás ideal, a velocidade média é igual a $0{,}921 \times u$. Portanto, a velocidade média é diretamente proporcional à velocidade vmq, e as duas são na realidade aproximadamente iguais.

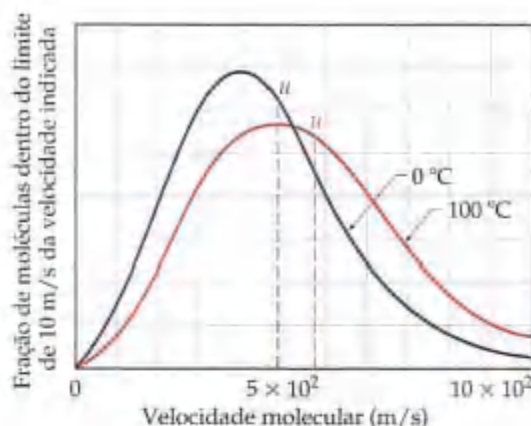



Figura 10.18 A distribuição das velocidades moleculares para o nitrogênio a 0 °C (linha azul) e 100 °C (linha vermelha).

A velocidade vmq é importante porque a energia cinética média das moléculas de gás, ϵ, está relacionada diretamente a u^2:

$$\epsilon = \frac{1}{2}mu^2 \qquad [10.18]$$

onde m é a massa da molécula. A massa não varia com a temperatura. Portanto, o aumento na energia cinética média à medida que a temperatura aumenta implica que a velocidade vmq (e também a velocidade média) das moléculas aumente similarmente conforme a temperatura aumenta.

Aplicação das leis de gases

As observações empíricas das propriedades dos gases como expressas em suas respectivas leis são rapidamente entendidas em termos de teoria cinética molecular. Os seguintes exemplos ilustram esse ponto:

1. *O efeito de um aumento de volume a temperatura constante*: temperatura constante significa que a energia cinética média das moléculas dos gases permanece inalterada. Isso, por sua vez, significa que a velocidade vmq das moléculas, u, não varia. Entretanto, se o volume aumenta, as moléculas devem mover-se por uma distância maior entre as colisões. Dessa forma, existem menos colisões por unidade de tempo com as paredes do recipiente, e a pressão diminui. O modelo explica de maneira simples a lei de Boyle.
2. *O efeito do aumento da temperatura a volume constante*: aumento na temperatura significa aumento na energia cinética média das moléculas; assim, aumento em u. Se não existe variação no volume, haverá mais colisões com as paredes por unidade de tempo. Além disso, a variação no momento em cada colisão aumenta (as moléculas chocam-se contra as paredes com mais força). O modelo explica o aumento de pressão observado.

COMO FAZER 10.13

Uma amostra de gás O_2 inicialmente nas CNTP é comprimida para um volume menor a temperatura constante. Qual o efeito que essa variação tem **(a)** na energia cinética média das moléculas de O_2; **(b)** na velocidade média das moléculas de O_2; **(c)** no número total de colisões das moléculas de O_2 contra as paredes do recipiente em uma unidade de tempo; **(d)** no número de colisões das moléculas de O_2 com uma unidade de área das paredes do recipiente por unidade de tempo?

Solução

Análise: precisamos aplicar os conceitos da teoria cinética molecular para uma situação na qual um gás é comprimido a temperatura constante.

Planejamento: determinaremos como cada uma das grandezas em (a) – (d) é afetada pela variação na pressão a volume constante.

Resolução: **(a)** A energia cinética média das moléculas de O_2 é determinada apenas pela temperatura. A energia cinética média não varia pela compressão do O_2 a temperatura constante. **(b)** Se a energia cinética média das moléculas de O_2 não varia, a velocidade média permanece constante. **(c)** O número total de colisões contra as paredes do recipiente por unidade de tempo deve aumentar porque as moléculas estão se movendo em volume menor, mas com a mesma velocidade média anterior. Sob essas condições, elas devem encontrar as paredes mais vezes. **(d)** O número de colisões com uma unidade de área das paredes é menor que antes.

Conferência: em um exercício conceitual desse tipo, não existe resposta numérica para conferir. Realmente usamos o raciocínio no decorrer da resolução do problema.

PRATIQUE

Como varia a velocidade vmq das moléculas de N_2 em uma amostra de gás **(a)** com um aumento na temperatura; **(b)** com um aumento no volume da amostra; **(c)** ao ser misturada com uma amostra de Ar à mesma temperatura?

Respostas: **(a)** aumenta; **(b)** nenhum efeito; **(c)** nenhum efeito.

Um olhar mais de perto A equação do gás ideal

Começando com os postulados da teoria cinética molecular, é possível extrair a equação do gás ideal. Melhor do que prosseguir pela extração, vamos considerar em termos qualitativos como a equação do gás ideal pode seguir. Como temos visto, a pressão é a força por unidade de área. (Seção 10.2) A força total das colisões moleculares nas paredes, e conseqüentemente a pressão produzida por elas, depende tanto do grau de intensidade das colisões entre as moléculas e as paredes (o impulso cedido por colisão) quanto da taxa na qual essas colisões ocorrem:

$$P \propto \text{impulso cedido por colisão} \times \text{taxa de colisões}$$

Para uma molécula movendo-se com velocidade vmq, u, o impulso cedido por uma colisão com uma parede depende do momento linear da molécula, isto é, depende do produto de sua massa pela velocidade, mu. A taxa de colisões é proporcional tanto ao número de moléculas por unidade de volume, n/V, quanto às velocidades, u. Se existem mais moléculas em um recipiente, existirão mais colisões freqüentes com as paredes do recipiente. À medida que a velocidade molecular aumenta ou o volume do recipiente diminui, o tempo necessário para as moléculas percorrerem a distância de uma parede à outra é reduzido, e as moléculas colidem com freqüência com as paredes. Assim, temos:

$$P \propto mu \times \frac{n}{V} \times u \propto \frac{nmu^2}{V} \qquad [10.19]$$

Uma vez que a energia cinética média, $\frac{1}{2}mu^2$, é proporcional à temperatura, temos que $mu^2 \propto T$. Fazendo essas substituições na Equação 10.19, obtemos:

$$P \propto \frac{n(mu^2)}{V} \propto \frac{nT}{V} \qquad [10.20]$$

Vamos agora converter os sinais de proporcionalidade para um sinal de igual expressando n como a quantidade de matéria do gás; a seguir inserimos uma constante de proporcionalidade – R, a constante molar dos gases:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad [10.21]$$

Essa expressão é a equação do gás ideal.

Um eminente matemático suíço, Daniel Bernoulli (1700–1782), idealizou um modelo para gases que foi, para todas as propostas práticas, o mesmo que o modelo da teoria cinética. A partir desse modelo, Bernoulli extraiu a lei de Boyle e a equação do gás ideal. Seu modelo foi um dos primeiros exemplos na ciência do desenvolvimento de um modelo matemático a partir de suposições ou afirmativas hipotéticas. Entretanto, apesar de sua eminência, o trabalho de Bernoulli nesse assunto foi completamente ignorado, sendo apenas redescoberto cem anos mais tarde por Clausius e outros. Foi ignorado porque entrava em conflito com crenças populares. Por exemplo, sua idéia de que o calor é uma medida da energia de movimento não foi aceito porque estava em conflito com a então popular (e incorreta) teoria calórica do aquecimento. Em segundo lugar, a teoria de Bernoulli estava em conflito com o modelo de Isaac Newton para gases (também incorreto). Esses tabus tinham que cair antes que o caminho estivesse aberto para a teoria cinética molecular. A moral da história é que a ciência não é uma estrada direta daqui para a 'verdade.' A estrada é construída por humanos; portanto, é cheia de ziguezague.

10.8 Efusão e difusão molecular

De acordo com a teoria cinética molecular, a energia cinética média de *qualquer* coleção de moléculas de um gás, $\frac{1}{2}mu^2$, tem um valor específico a determinada temperatura. Assim, um gás composto de partículas leves, como He, terá a mesma energia cinética média que um composto de partículas muito mais pesadas, como Xe, desde que os dois gases estejam à mesma temperatura. A massa, m, das partículas no gás mais leve é menor que aquela no gás mais pesado. Dessa forma, as partículas no gás mais leve devem ter maior velocidade vmq, u, que as partículas do gás mais pesado. A seguinte equação, que expressa esse fato quantitativamente, pode ser derivada da teoria cinética molecular:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \qquad [10.22]$$

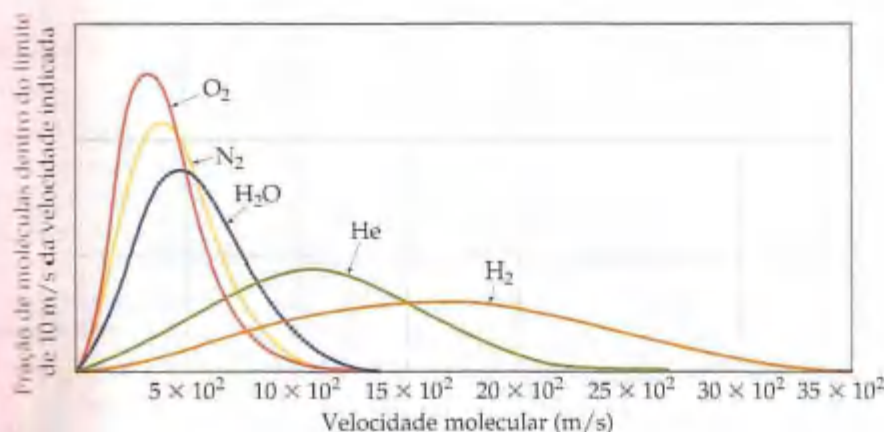



Figura 10.19 A distribuição das velocidades moleculares para diferentes gases a 25 °C.

Como a massa molar, $\mathcal{M}$, aparece no denominador, quanto mais leve as moléculas de gás, maior a velocidade vmq, u. A Figura 10.19 mostra a distribuição das velocidades moleculares para vários gases diferentes a 25 °C. Observe como as distribuições são deslocadas em direção às velocidades maiores para gases com menores massas molares.

COMO FAZER 10.14

Calcule a velocidade vmq, u, de uma molécula de N_2 a 25 °C.

Solução

Análise: os dados apresentados são a identidade do gás e a temperatura, as duas grandezas que precisamos para calcular a velocidade vmq.

Planejamento: calcularemos a velocidade vmq usando a Equação 10.22.

Resolução: ao usar a Equação 10.22, devemos converter cada grandeza para unidades SI de forma que todas as unidades sejam compatíveis. Usaremos também R nas unidades de J/mol K (Tabela 10.2) para que façamos o cancelamento das unidades corretamente.

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\mathcal{M} = 28{,}0 \text{ g/mol} = 28{,}0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$R = 8{,}314 \text{ J/mol K} = 8{,}314 \text{ kg m}^2/\text{s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(Essas unidades aparecem pelo fato de que $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$)

$$u = \sqrt{\frac{3(8{,}314 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \text{ mol K})(298\text{K})}{28{,}0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} = 5{,}15 \times 10^2 \text{ m/s}$$

Comentário: isso corresponde a uma velocidade de 1.150 mi/h. Como a massa molecular média das moléculas de ar é ligeiramente maior que N_2, a velocidade vmq das moléculas de ar é um pouco menor que para N_2. A velocidade na qual o som se propaga pelo ar é de aproximadamente 350 m/s, um valor de quase dois terços da média da velocidade vmq para as moléculas de ar.

PRATIQUE

Qual é a velocidade vmq de um átomo de He a 25 °C?

Resposta: $1{,}36 \times 10^3$ m/s

A dependência das velocidades moleculares da massa apresenta várias conseqüências interessantes. O primeiro fenômeno é a **efusão**, que é a fuga das moléculas de gás por buracos minúsculos para um espaço evacuado como mostrado na Figura 10.20. O segundo é a **difusão**, que é o espalhamento de uma substância pelo espaço ou por uma segunda substância. Por exemplo, as moléculas de perfume que se difundem por uma sala.

Lei da efusão de Graham

Em 1846, Thomas Graham (1805–1869) descobriu que a taxa de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar. Suponha que temos dois gases à mesma temperatura e pressão em recipientes com buracos idênticos feitos por alfinete. Se as taxas de efusão de duas substâncias são r_1 e r_2, e suas respectivas massas molares são $\mathcal{M}_1$ e $\mathcal{M}_2$, a **lei de Graham** afirma:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad [10.23]$$

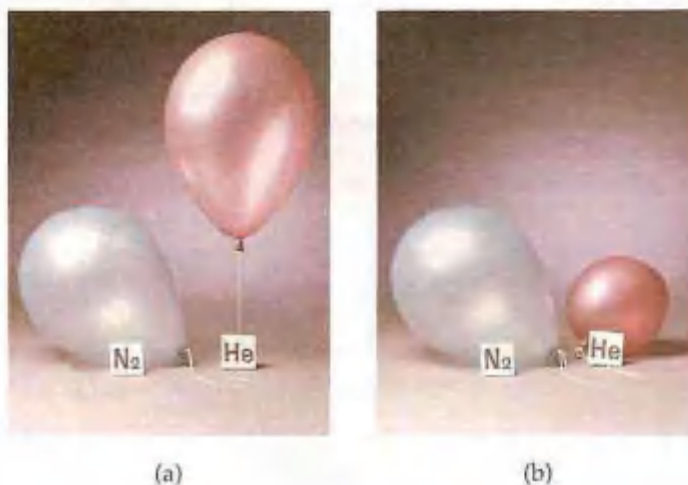
A Equação 10.23 compara as *taxas* de efusão de dois gases diferentes sob condições idênticas, indicando que o gás mais leve efunde-se mais rapidamente.

A Figura 10.20 ilustra a base da lei de Graham. A única maneira de uma molécula de gás escapar de um recipiente é ela 'bater' no buraco. Quanto mais rapidamente as moléculas se movem, maior a chance de uma molécula chocar-se no buraco e efundir. Isso implica que a taxa de efusão é diretamente proporcional à velocidade vmq das moléculas. Como R e T são constantes, temos a partir da Equação 10.22:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{3RT/\mathcal{M}_1}{3RT/\mathcal{M}_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \quad [10.24]$$

Figura 10.20 Efusão de uma molécula de gás por um buraco de alfinete. As moléculas escapam de seu recipiente para um espaço evacuado apenas quando 'batem' no buraco.

Como esperado, a partir da lei de Graham, o hélio escapa dos recipientes pelos buracos minúsculos feitos com alfinete com maior rapidez que gases com maior massa molecular (Figura 10.21).

Figura 10.21 Os átomos ou moléculas mais leves escapam por poros de um balão com maior rapidez que os mais pesados. (a) Dois balões cheios com o mesmo volume, um com hélio e o outro com nitrogênio. (b) Após 48 horas o balão cheio com hélio está menor que o outro, cheio com nitrogênio, porque o hélio escapa mais rápido que o nitrogênio.

COMO FAZER 10.15

Um gás desconhecido, composto de moléculas diatômicas homonucleares, efunde-se a uma taxa que é apenas 0,355 vezes a taxa de O_2 à mesma temperatura. Qual é a identidade do gás desconhecido?

Solução

Análise: dadas as informações relativas à taxa de efusão de um gás desconhecido, a partir delas pede-se encontrar a respectiva massa molar. Portanto, precisamos relacionar as taxas de efusão com as massas molares relativas.

Planejamento: podemos usar a lei de Graham da efusão, Equação 10.23, para determinar a massa molar do gás desconhecido. Se deixarmos r_x e $\mathcal{M}_x$ representarem a taxa de efusão e a massa molar do gás desconhecido, a Equação 10.23 pode ser escrita como segue:

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{O_2}}{\mathcal{M}_x}}$$

Resolução: a partir da informação dada,

$$r_x = 0{,}355 \times r_{O_2}$$

Portanto,

$$\frac{r_x}{r_{O_2}} = 0{,}355 = \sqrt{\frac{32{,}0 \text{ g/mol}}{\mathcal{M}_x}}$$

Agora resolvemos para a massa molar desconhecida, $\mathcal{M}_x$:

$$\frac{32{,}0\ \text{g/mol}}{\mathcal{M}_x} = (0{,}355)^2 = 0{,}126$$

$$\mathcal{M}_x = \frac{32{,}0\ \text{g/mol}}{0{,}126} = 254\ \text{g/mol}$$

Como foi dito que o gás desconhecido é composto de moléculas diatômicas homonucleares, ele deve ser um elemento. A massa molar deve representar duas vezes a massa atômica dos átomos no gás desconhecido. Concluímos que o gás desconhecido é I_2.

PRATIQUE

Calcule a razão entre as taxas de efusão de N_2 e O_2, r_{N_2} / r_{O_2}.

Resposta: $r_{N_2} / r_{O_2} = 1{,}07$

Difusão e caminho médio livre

A difusão, como a efusão, é mais rápida para moléculas mais leves que para as mais pesadas. Na realidade, a razão das taxas de difusão de dois gases sob condições experimentais idênticas é aproximada pela lei de Graham, Equação 10.23. Contudo, as colisões moleculares tornam a difusão mais complicada que a efusão.

Podemos ver a partir da escala horizontal na Figura 10.19 que as velocidades das moléculas são bem altas. Por exemplo, a velocidade média de N_2 a temperatura ambiente é 515 m/s (1.150 mi/h). Apesar dessa alta velocidade, se alguém abrir um vidro de perfume de um lado de uma sala, passa algum tempo — talvez poucos minutos — antes que o odor possa ser sentido do outro lado. A difusão dos gases é muito mais lenta que as velocidades moleculares relativas às colisões moleculares.[2] Essas colisões ocorrem com bastante freqüência para um gás à pressão atmosférica — aproximadamente 10^{10} vezes por segundo para cada molécula. As colisões ocorrem porque as moléculas de gases reais têm volumes finitos.

Por causa das colisões moleculares, a direção de movimento de uma molécula de gás varia constantemente. Portanto, a difusão de uma molécula de um ponto para outro consiste em muitos segmentos retos e curtos porque as colisões golpeiam-nas ao redor em direções aleatórias, como mostrado na Figura 10.22. Primeiro as moléculas movem-se em uma direção, depois em outra; em um momento à alta velocidade, no próximo instante à baixa velocidade.

A distância média percorrida por uma molécula entre as colisões é chamada **caminho médio livre**. O caminho médio livre varia com a pressão como a seguinte analogia explica. Imagine-se caminhando por um shopping center. Quando o shopping está muito cheio (alta pressão), a distância média que você pode caminhar antes de esbarrar em alguém é curta (caminho médio livre curto). Quando o shopping está vazio (baixa pressão), você pode andar por um longo caminho (caminho médio livre longo) antes de esbarrar em alguém. O caminho médio livre para as moléculas de ar no nível do mar é aproximadamente 60 nm (6×10^{-6} cm). A aproximadamente 100 km de altitude, onde a densidade do ar é muito mais baixa, o caminho livre médio é cerca de 10 cm, mais ou menos 10 milhões de vezes mais longo que na superfície da Terra.

Figura 10.22 Ilustração esquemática da difusão de uma molécula de gás. Por razões de clareza, nenhuma outra molécula de gás no recipiente é mostrada. O caminho da molécula em questão começa em um ponto. Cada segmento curto de reta representa o movimento entre colisões. A seta azul indica a distância percorrida pela molécula.

2 A taxa na qual o perfume move-se pela sala também depende do fato de se o ar está bem agitado, dos gradientes de temperatura e do movimento das pessoas. Todavia, mesmo com a ajuda desses fatores, ainda leva mais tempo para as moléculas atravessarem a sala do que se esperaria a partir de suas velocidades vmq sozinhas.

A química no trabalho Processos para separações de gases

O fato de moléculas mais leves moverem-se a velocidades médias maiores que as de moléculas mais massivas tem muitas conseqüências e aplicações interessantes. Por exemplo, o esforço para desenvolver a bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial necessitou que os cientistas separassem o isótopo ^{235}U (0,7%) de relativa baixa abundância do mais abundante ^{238}U (99,3%). Isso foi obtido com a conversão do urânio em um composto volátil UF_6, que se deixou passar por barreiras porosas. Devido aos tamanhos dos poros, isso não é uma simples efusão. Todavia, a dependência da massa molar é basicamente a mesma. A pequena diferença na massa molar entre os compostos de dois isótopos faz com que as moléculas movam-se com taxas ligeiramente diferentes:

$$\frac{r_{235}}{r_{238}} = \sqrt{\frac{352,04}{349,03}} = 1,0043$$

Assim, o gás que inicialmente aparecia no lado oposto da barreira era muito pouco enriquecido em moléculas mais leves. O processo de difusão foi repetido milhares de vezes, levando à separação quase completa de dois isótopos de urânio.

A taxa na qual um gás passa por um meio poroso médio não é sempre determinada unicamente pela massa molecular das moléculas de gás. Mesmo interações entre as moléculas de gás e outras do meio poroso afetarão a taxa. As interações intermoleculares atrativas diminuem a taxa na qual uma molécula de gás atravessa passagens estreitas de meio poroso.

10.9 Gases reais: desvios do comportamento ideal

Embora a equação do gás ideal seja muito útil em descrever os gases, todos os gases reais não obedecem à relação até certo grau. A extensão na qual um gás real foge do comportamento ideal pode ser vista ao se reordenar a equação do gás ideal:

$$\frac{PV}{RT} = n \qquad [10.25]$$

ATIVIDADE
Difusão e efusão

FILME
Difusão do vapor de bromo

Para um mol de gás ideal ($n = 1$) a quantidade PV/RT é igual a 1 a todas as pressões. Na Figura 10.23, PV/RT é colocado em um gráfico como função de P para 1 mol de vários gases diferentes. A altas pressões o desvio de comportamento ideal ($PV/RT = 1$) é grande e diferente para cada gás. Dessa forma, os gases reais não se comportam de modo ideal a altas pressões. Entretanto, a baixas pressões (geralmente abaixo de 10 atm), o desvio de gás ideal é menor e pode-se usar a equação do gás ideal sem que sejam gerados erros sérios.

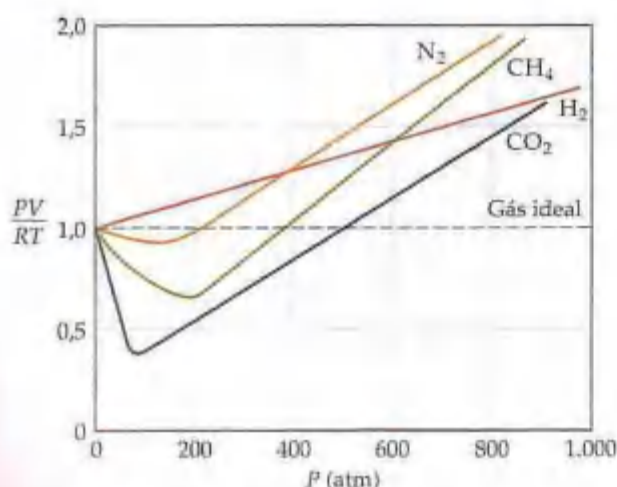



Figura 10.23 *PV/RT versus* a pressão para 1 mol de vários gases a 300 K. Os dados para CO_2 referem-se à temperatura de 313 K porque CO_2 se liquefaz à alta pressão a 300 K.

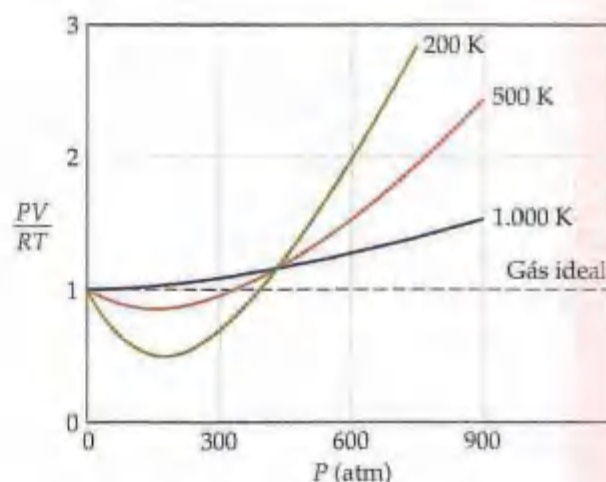



Figura 10.24 *PV/RT versus* pressão para 1 mol de gás nitrogênio a três temperaturas diferentes. À medida que a temperatura aumenta, o gás aproxima-se mais do comportamento ideal.

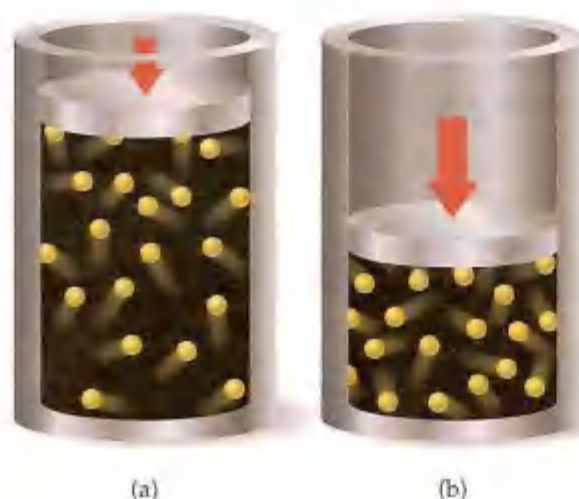



Figura 10.25 Ilustração do efeito do volume finito das moléculas de gás nas propriedades de um gás real a alta pressão. Em (a), a baixa pressão, o volume das moléculas de gás é pequeno comparado com o volume do recipiente. Em (b), a alta pressão, o volume das moléculas de gás é uma fração maior do espaço total disponível.

O desvio do comportamento ideal também depende da temperatura. A Figura 10.24 mostra os gráficos de *PV/RT versus P* para 1 mol de N_2 a três temperaturas diferentes. À medida que a temperatura aumenta, as propriedades do gás aproximam-se mais das de um gás ideal. Em geral, os desvios de comportamento ideal aumentam conforme a temperatura diminui, tornando-se significante próximo à temperatura na qual o gás é convertido em líquido.

As suposições básicas da teoria cinética molecular fornecem-nos uma compreensão clara de por que os gases reais desviam do comportamento ideal. As moléculas de um gás ideal supostamente não ocupam espaço e não se atraem. *Entretanto, as moléculas reais têm volumes finitos e elas se atraem.* Como mostrado na Figura 10.25, o espaço livre e não ocupado no qual as moléculas podem se mover é algo menor que o volume do recipiente. A pressões relativamente baixas o volume das moléculas de gás é desprezível, comparado com o volume do recipiente. Assim, o volume livre disponível para as moléculas é essencialmente o volume inteiro do recipiente. Entretanto, à proporção que a pressão aumenta, o espaço livre no qual as moléculas podem se mover torna-se uma fração menor do volume do recipiente. Sob essas condições, obviamente, os volumes dos gases tendem a ser ligeiramente maiores que os previstos pela equação do gás ideal.

Além disso, as forças atrativas entre as moléculas vêm a ter um papel a distâncias curtas, como quando as moléculas estão amontoadas a altas pressões. Por causa dessas forças atrativas, o impacto de determinada molécula com a parede do recipiente diminui. Se pudéssemos parar a ação em um gás, as posições das moléculas poderiam lembrar a ilustração da Figura 10.26. A molécula que está próxima de fazer contato com a parede sofre as forças atrativas de moléculas próximas a ela. Essas atrações diminuem a força com a qual a molécula bate na parede. Como resultado, a pressão é menor que a de um gás ideal. Esse efeito serve para diminuir *PV/RT*, como visto na Figura 10.23. Quando a pressão é suficientemente alta, esses efeitos de volume dominam e *PV/RT* diminui.

Figura 10.26 O efeito das forças intermoleculares atrativas na pressão exercida por um gás nas paredes de seu recipiente. A molécula que está próxima de chocar-se contra a parede sofre forças atrativas de moléculas próximas e seu impacto é, desse modo, diminuído. As forças atrativas tornam-se significantes apenas sob condições de alta pressão, quando a distância média entre as moléculas é pequena.

A temperatura determina quão efetivas são as forças atrativas entre as moléculas de gás. À medida que o gás é resfriado, a energia cinética média diminui, enquanto as atrações intermoleculares permanecem constantes. De certo modo, o resfriamento de um gás impede que as moléculas tenham a energia de que elas precisam para vencer suas influências atrativas mútuas. Os efeitos de temperatura mostrados na Figura 10.24 ilustram esse ponto muito bem. Conforme a temperatura aumenta, a fuga negativa de *PV/RT* de um comportamento de gás ideal desaparece. A diferença que permanece a alta temperatura origina-se basicamente do efeito dos volumes finitos das moléculas.

A equação de van der Waals

Os engenheiros e cientistas que trabalham com gases a altas pressões geralmente não podem usar a equação do gás ideal para determinar as propriedades de pressão e volume de gases porque a fuga do comportamento ideal é

muito grande. Uma equação útil desenvolvida para determinar o comportamento de gases reais foi proposta pelo cientista holandês Johannes van der Waals (1837–1923).

A equação do gás ideal determina que a pressão de um gás é:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad \text{(gás ideal)}$$

Van der Waals identificou que, para um gás real, essa expressão teria de ser corrigida para o volume finito ocupado pelas moléculas de gás e para as forças atrativas entre as moléculas de gás. Ele introduziu duas constantes, a e b, para fazer as correções.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \qquad [10.26]$$

Correção para o volume das moléculas — Correção para a atração molecular

O volume é diminuído por um fator nb, que explica o volume finito ocupado pelas moléculas de gás (Figura 10.25). A constante de van der Waals b é uma medida do volume real ocupado por um mol de moléculas de gás; b tem unidades de L/mol. A pressão é, por sua vez, diminuída pelo fator n^2a/V^2, que explica o fato de as forças atrativas entre os pares de moléculas aumentarem com o quadrado do número de moléculas por unidade de volume $(n/V^2)^2$. Conseqüentemente, a constante de van der Waals a tem unidades L^2 atm/mol^2. A magnitude de a reflete a força com que as moléculas de gás se atraem.

A Equação 10.26 é geralmente reordenada para fornecer a seguinte forma da **equação de van der Waals**:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad [10.27]$$

As constantes de van der Waals a e b são diferentes para cada gás. Os valores dessas constantes para vários gases estão relacionados na Tabela 10.3. Observe que os valores tanto de a quanto de b aumentam com o aumento da massa molecular e da complexidade de sua estrutura. As moléculas maiores, mais massivas, não apenas têm volumes maiores como também tendem a ter forças atrativas intermoleculares mais fortes.

TABELA 10.3 Constantes de van der Waals para moléculas de gás

Substância	a (L^2 atm/mol^2)	b (L/mol)
He	0,0341	0,02370
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0510
H_2	0,244	0,0266
N_2	1,39	0,0391
O_2	1,36	0,0318
Cl_2	6,49	0,0562
H_2O	5,46	0,0305
CH_4	2,25	0,0428
CO_2	3,59	0,0427
CCl_4	20,4	0,1383

COMO FAZER 10.16

Se 1,000 mol de um gás ideal estivesse confinado em um volume de 22,41 L a 0,0 °C, exerceria uma pressão de 1,000 atm. Use a equação de van der Waals e as constantes da Tabela 10.3 para estimar a pressão exercida por 1,000 mol de $Cl_2(g)$ em 22,41 L a 0,0 °C.

Solução

Análise: a grandeza que precisamos descobrir é a pressão. Como usaremos a equação de van der Waals, devemos identificar os valores apropriados para as constantes que aparecem na tabela.

Planejamento: usando a Equação 10.26, temos:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

Resolução: substituindo $n = 1{,}000$ mol, $R = 0{,}08206$ L atm/mol K, $T = 273{,}2$ K, $V = 22{,}41$ L, $a = 6{,}49$ L^2 atm/mol^2 e $b = 0{,}0562$ L/mol:

$$P = \frac{(1{,}000 \text{ mol})(0{,}08206 \text{ L atm/mol K})(273{,}2 \text{ K})}{22{,}41 \text{ L} - (1{,}000 \text{ mol})(0{,}0562 \text{ L/mol})} - \frac{(1{,}000 \text{ mol})^2(6{,}49 \text{ L}^2 \text{ atm/mol}^2)}{(22{,}41 \text{ L})^2}$$

$$= 1{,}003 \text{ atm} - 0{,}013 \text{ atm} = 0{,}990 \text{ atm}$$

Conferência: esperamos uma pressão não muito distante de 1,000 atm, que seria o valor para um gás ideal; logo, a resposta parece muito coerente.

Comentário: observe que o primeiro termo, 1,003 atm, é a pressão corrigida para o volume molecular. Esse valor é maior que o valor ideal, 1,000 atm, porque o volume no qual as moléculas estão livres para se mover é menor do que o volume do recipiente, 22,41 L. Portanto, as moléculas devem colidir mais freqüentemente com as paredes do recipiente. O segundo fator, 0,013 atm, corrige para as forças intermoleculares. As atrações intermoleculares entre as moléculas reduzem a pressão para 0,990 atm. Com isso, podemos concluir que as atrações intermoleculares são a principal causa para um pequeno desvio de $Cl_2(g)$ do comportamento ideal sob as condições experimentais apresentadas.

PRATIQUE

Considere uma amostra de 1,000 mol de $CO_2(g)$ confinada a um volume de 3,000 L a 0,0 °C. Calcule a pressão do gás usando **(a)** a equação do gás ideal e **(b)** a equação de van der Waals.

Respostas: **(a)** 7,473 atm; **(b)** 7,182 atm.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O cianogênio, gás altamente tóxico, é composto de 46,2% de C e 53,8% de N em massa. A 25 °C e 751 torr, 1,05 g de cianogênio ocupa 0,500 L. **(a)** Qual é a fórmula molecular do cianogênio? **(b)** Determine sua estrutura molecular. **(c)** Determine a polaridade do composto.

Solução

Análise: precisamos determinar a fórmula molecular de um composto a partir de dados de análise elementar e dados das propriedades da substância gasosa. Portanto, temos dois cálculos separados para realizar.

(a) Planejamento: podemos usar a composição percentual para calcular a fórmula mínima. (Seção 3.5) Em seguida, podemos determinar a fórmula molecular comparando a massa da fórmula mínima com a massa molar. (Seção 3.5)

Resolução: para determinar a fórmula mínima, supomos haver uma amostra de 100 g do composto; calculamos a quantidade de matéria de cada elemento na amostra:

$$\text{Mols de C} = (46{,}2 \text{ g de C})\left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12{,}01 \text{ g de C}}\right) = 3{,}85 \text{ mol de C}$$

$$\text{Mols de N} = (53{,}8 \text{ g de N})\left(\frac{1 \text{ mol de N}}{14{,}01 \text{ g de N}}\right) = 3{,}84 \text{ mol de N}$$

Como a razão entre a quantidade de matéria dos dois elementos é praticamente 1:1, a fórmula mínima é CN.

Para determinar a massa molar do composto, usamos a Equação 10.11.

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} = \frac{(1{,}05 \text{ g}/0{,}500 \text{ L})(0{,}0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})}{(751/760) \text{ atm}} = 52{,}0 \text{ g/mol}$$

A massa molar associada à fórmula mínima, CN, é 12,0 + 14,0 = 26,0 g/mol. Dividindo a massa molar do composto pela massa molar de sua fórmula mínima dá (52,0 g/mol)/(26,0 g/mol) = 2,00. Portanto, a molécula tem duas vezes mais átomos de cada elemento do que a fórmula mínima, fornecendo a fórmula molecular C_2N_2.

(b) Planejamento: para determinar a estrutura molecular da molécula, devemos primeiro determinar a respectiva estrutura de Lewis. (Seção 8.5) Podemos usar o modelo RPENV para determinar a estrutura. (Seção 9.2)

Resolução: a molécula tem 2(4) + 2(5) = 18 elétrons de valência. Por tentativa-e-erro, procuramos uma estrutura de Lewis com 18 elétrons de valência na qual cada átomo tem um octeto e as cargas formais são as mais baixas possíveis. A seguinte estrutura atende a esses critérios:

$$:N \equiv C - C \equiv N:$$

(Essa estrutura tem cargas formais zero em cada átomo.)

A estrutura de Lewis mostra que cada átomo tem dois domínios de elétrons. (Cada nitrogênio tem um par não-ligante de elétrons e uma ligação tripla, enquanto cada carbono tem outra ligação tripla e outra ligação simples.) Assim o arranjo ao redor de cada átomo é linear, levando a molécula como um todo a sê-lo também.

(c) Planejamento: para determinar a polaridade da molécula, devemos examinar a polaridade individual das ligações e a geometria da molécula como um todo.

Resolução: como a molécula é linear, esperamos que dois dipolos criados pela polaridade na ligação carbono–nitrogênio cancelem-se, deixando a molécula sem nenhum momento dipolo.

Resumo e termos-chave

Seção 10.1 As substâncias que são gases à temperatura ambiente tendem a ser substâncias moleculares com massas molares baixas. O ar, uma mistura composta principalmente de N_2 e O_2, é o gás mais comum que encontramos. Alguns líquidos e sólidos também podem existir no estado gasoso, ocasião em que são conhecidos como **vapores**. Os gases são compressíveis, misturam-se em todas as proporções porque suas moléculas componentes estão afastadas umas das outras.

Seção 10.2 Para descrever o estado ou a condição do gás, devemos especificar quatro variáveis: pressão (P), volume (V), temperatura (T) e quantidade de gás (n). O volume geralmente é medido em litros, a temperatura em kelvins e a quantidade de gás, em mols. A **pressão** é a força por unidade de área. É expressa em unidades SI como **pascals**, Pa (1 Pa = 1 N/m^2 = 1 $kg/m^{-1}s^{-2}$). Uma unidade relacionada, o **bar**, é igual a 10^5 Pa. Na química, a **pressão atmosférica padrão** é usada para definir a **atmosfera** (atm) e o **torr** (também chamado milímetro de mercúrio). Uma atmosfera de pressão é igual a 101,325 kPa, ou 760 torr. Um barômetro é usado muitas vezes para medir a pressão atmosférica. Um manômetro pode ser usado para medir a pressão em gases em sistemas fechados.

Seções 10.3 e 10.4 Estudos têm revelado várias leis simples dos gases: para uma quantidade constante de gás a temperatura constante, o volume do gás é inversamente proporcional à pressão (**lei de Boyle**). Para uma quantidade fixa de gás a pressão constante, o volume é diretamente proporcional à temperatura absoluta (**lei de Charles**). Volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão contêm números de moléculas iguais (**hipótese de Avogadro**). Para um gás a temperatura e pressão constantes, o volume do gás é diretamente proporcional à quantidade de matéria do gás (**lei de Avogadro**). Cada uma dessas leis é um caso especial da equação do gás ideal.

A **equação do gás ideal**, $PV = nRT$, é a equação de estado para um **gás ideal**. O termo R nessa equação é a **constante dos gases**. Podemos usar a equação do gás ideal para calcular as diversificações em uma variável quando uma ou mais das outras varia. Muitos gases a pressões de 1 atm e temperaturas próximas a 273 K, ou acima, obedecem à equação do gás ideal razoavelmente bem. As condições de 273 K (0 °C) e 1 atm são conhecidas como **condições normais de temperatura e pressão (CNTP)**.

Seções 10.5 e 10.6 Usando a equação do gás ideal, podemos relacionar a densidade de um gás à massa molar: $\mathcal{M} = dRT/P$. Podemos também usar a equação do gás ideal para resolver problemas envolvendo os gases como reagentes ou produtos em reações químicas. Em todas as aplicações da equação do gás ideal, devemos lembrar de converter as temperaturas para a escala de temperaturas absolutas (a escala Kelvin).

Em misturas de gases, a pressão total é a soma das **pressões parciais** que cada gás exerceria se ele estivesse sozinho sob as mesmas condições (**lei de Dalton das pressões parciais**). A pressão parcial de um componente de uma mistura é igual à sua fração em quantidade de matéria multiplicada pela pressão total: $P_1 = X_1P_t$. A **fração em quantidade de matéria** é a razão entre a quantidade de matéria de um componente de certa mistura e a quantidade de matéria total de todos os componentes. Ao calcular a quantidade de gás coletado sobre a água, a correção deve ser feita para a pressão parcial do vapor de água na mistura gasosa.

Seção 10.7 A **teoria cinética molecular** explica as propriedades de um gás ideal em termos de conjunto de suposições sobre a natureza dos gases. Brevemente, essas suposições são: as moléculas estão em movimento caótico contínuo; o volume das moléculas de gás é desprezível se comparado ao volume do recipiente; as moléculas de gás não têm forças atrativas entre elas; suas colisões são elásticas e a energia cinética média das moléculas de gás é proporcional à temperatura absoluta.

As moléculas de um gás não têm a mesma energia cinética em determinado instante. Suas velocidades são distribuídas sobre uma faixa larga; a distribuição varia com a massa molar do gás e com a temperatura. A **velocidade média quadrática (vmq)**, u, varia proporcionalmente à raiz quadrada da temperatura absoluta e inversamente à raiz quadrada da massa molar: $u = \sqrt{3RT/\mathcal{M}}$.

Seção 10.8 Segue-se a partir da teoria cinética molecular que a taxa na qual um gás sofre **efusão** (escapa através de um buraco minúsculo para um vácuo) é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar (**lei de Graham**). A **difusão** de um gás por um espaço ocupado por um segundo gás é outro fenômeno relacionado às velocidades nas quais as moléculas movimentam-se. Como as moléculas sofrem colisões várias vezes com as outras, o **caminho médio livre** — a distância média percorrida entre as colisões — é curto. As colisões entre as moléculas limitam a velocidade na qual uma molécula de gás pode difundir-se.

Seção 10.9 Desvios do comportamento ideal aumentam em magnitude à medida que a pressão aumenta e a temperatura diminui. A extensão de não-idealidade de um gás real pode ser vista se examinadas as quantidades PV/RT para 1 mol do gás como função da pressão; para um gás ideal, essa quantidade é exatamente 1 a todas as pressões. Os gases reais desviam do comportamento ideal porque as moléculas possuem volume finito e sofrem forças atrativas uma pelas outras nas colisões. A **equação de van der Waals** é uma equação de estado para gases que modifica a equação do gás ideal para explicar o volume molecular intrínseco e as forças moleculares.

Exercícios

Características do gás; pressão

10.1 Como um gás difere de um líquido com base em cada uma das seguintes propriedades: **(a)** densidade; **(b)** compressibilidade; **(c)** habilidade para misturar-se com outras substâncias na mesma fase para formar misturas homogêneas?

10.2 **(a)** Tanto um líquido quanto um gás são transferidos para um recipiente grande. Como seus comportamentos diferem? Explique a diferença em termos moleculares. **(b)** Apesar de a água e de o tetracloreto de carbono, $CCl_4(l)$, não se misturarem, seus vapores formam misturas homogêneas. Explique. **(c)** As densidades dos gases são geralmente dadas em unidades de g/L, enquanto outras para líquidos são dadas em g/mL. Explique a base molecular para essa diferença.

10.3 Considere duas pessoas de mesma massa em pé em uma sala. Uma está de pé de modo normal e a outra está de pé em um dos pés. **(a)** Uma pessoa exerce força maior no chão do que a outra? **(b)** Uma pessoa exerce pressão maior no chão do que a outra?

10.4 A altura de uma coluna de mercúrio em um barômetro em Denver, elevação de 5.000 pés, é menor que uma coluna em Los Angeles, elevação de 132 pés. Explique.

10.5 **(a)** Que altura uma coluna de água deve possuir para exercer pressão igual a uma coluna de 760 mm de mercúrio? A densidade da água é 1,0 g/mL, enquanto a do mercúrio é 13,6 g/mL. **(b)** Qual é a pressão em atmosferas no corpo de um motorista se ele está a 36 pés sob a superfície da água quando a pressão atmosférica na superfície é 0,95 atm?

10.6 O composto 1-iodododecano é um líquido não volátil com densidade de 1,20 g/mL. A densidade do mercúrio é 13,6 g/mL. O que você determina para a altura de uma coluna de barômetro baseado no 1-iodododecano, quando a pressão atmosférica é 752 torr?

10.7 Cada uma das seguintes afirmações diz respeito a um barômetro de mercúrio como o mostrado na Figura 10.2. Identifique alguma afirmação incorreta e corrija-as. **(a)** O tubo deve ter uma área transversal de 1 cm^2. **(b)** No equilíbrio, a força da gravidade por unidade de área agindo na coluna de mercúrio no nível da coluna de mercúrio de fora é igual à força da gravidade por unidade de área agindo na atmosfera. **(c)** A coluna de mercúrio é sustentada pelo vácuo no topo da coluna.

10.8 Suponha que você faça um barômetro de mercúrio usando um tubo de vidro de aproximadamente 50 cm de comprimento, fechado em um lado. O que você esperaria ver se o tubo é cheio com mercúrio e invertido em um prato de mercúrio, como na Figura 10.2? Explique.

10.9 A pressão atmosférica típica no topo do monte Everest (29.028 pés) é aproximadamente 265 torr. Converta essa pressão para **(a)** atm; **(b)** mm Hg; **(c)** pascals; **(d)** bars.

10.10 Faça as seguintes conversões: **(a)** 2,44 atm para torr; **(b)** 682 torr para quilopascals; **(c)** 776 mm Hg para atmosferas; **(d)** $1,456 \times 10^5$ Pa para atmosferas; **(e)** 3,44 atm para bars.

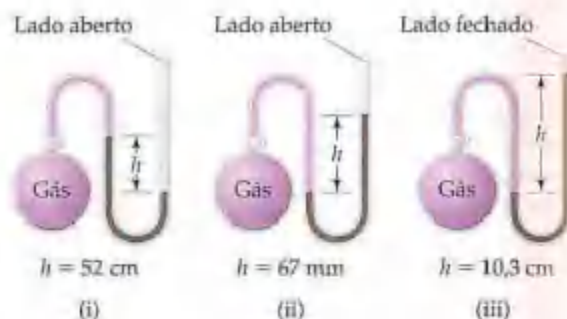
10.11 Nos Estados Unidos, as pressões barométricas são fornecidas em polegadas de mercúrio (pol. de Hg). Em um lindo dia de verão em Chicago a pressão barométrica é 30,45 pol. de Hg. **(a)** Converta essa pressão para torr. **(b)** Um meteorologista prevê belo clima e faz referência

à 'área de alta pressão'. À luz de sua resposta para o item (a), explique por que esse termo faz sentido.

10.12 **(a)** Em Titã, a maior lua de Saturno, a pressão atmosférica é 1,63105 Pa. Qual é a pressão atmosférica de Titã em atm? **(b)** Em Vênus, a pressão atmosférica na superfície é aproximadamente 90 atmosferas da Terra. Qual é a pressão atmosférica de Vênus em quilopascals?

10.13 Suponha que uma mulher com massa igual a 125 lb e calçando um sapato de salto alto coloque momentaneamente todo seu peso no salto de um dos pés. Se a área do salto é 0,50 pol.^{2}, calcule a pressão exercida na superfície sob o salto em quilopascals.

10.14 Um conjunto de prateleiras está apoiado em uma superfície de chão duro pelas laterais dos dois lados verticais das prateleiras, cada uma das quais com dimensão transversal de 2,2 × 30 cm. A massa total das prateleiras mais os livros colocados nela é 262 kg. Calcule a pressão em pascals exercida pelos pés das prateleiras na superfície.

10.15 Se a pressão atmosférica for 0,975 atm, qual é a pressão do gás fechado em cada um dos três casos representados no desenho?

10.16 Um manômetro de lado aberto contendo mercúrio é conectado a um recipiente de gás, como representado em "Como fazer 10.2". Qual é a pressão do gás no recipiente em torr em cada uma das seguintes situações? **(a)** O mercúrio no braço ligado ao gás está 13,6 cm mais alto que no lado aberto para a atmosfera; a pressão atmosférica é 1,05 atm. **(b)** O mercúrio no braço ligado ao gás está 12 mm mais baixo que no lado aberto para a atmosfera; a pressão atmosférica é 0,988 atm.

As leis dos gases

10.17 Suponha que haja uma amostra de gás em um recipiente com um pistão móvel como o da ilustração. **(a)** Redesenhe o recipiente para mostrar como ele ficará se a temperatura do gás for aumentada de 300 K para 500 K enquanto a pressão for mantida constante. **(b)** Redesenhe o recipiente para mostrar como ele ficará se a pressão no pistão é aumentada de 1,0 atm para 2,0 atm enquanto a temperatura for mantida constante.

10.18 Suponha ter um cilindro com um pistão móvel. O que aconteceria com a pressão dentro do cilindro se você fizesse o que segue? **(a)** Diminuir o volume para um terço do volume original mantendo a temperatura constante. **(b)** Reduzir a temperatura kelvin para a metade de seu valor original, mantendo o volume constante. **(c)** Reduzir a quantidade de gás para a metade mantendo o volume e a temperatura constantes.

10.19 Uma quantidade fixa de gás a 23 °C exibe pressão de 748 torr e ocupa um volume de 10,3 L. **(a)** Use a lei de Boyle para calcular o volume que o gás ocupará a 23 °C se a pressão for aumentada para 1,88 atm. **(b)** Use a lei de Charles para calcular o volume que o gás ocupará se a temperatura for aumentada para 165 °C enquanto a pressão for mantida constante.

10.20 Uma amostra de gás ocupa um volume de 1.248 pés^3 sob 0,98 atm e 28,0 °C. **(a)** Calcule a pressão do gás se seu volume for diminuído para 978 pés^3 enquanto sua temperatura for mantida constante. **(b)** A qual temperatura em graus Celsius o volume do gás é 1.435 pés^3 se a pressão for mantida constante?

10.21 **(a)** Como a lei de volumes combinados é explicada pela hipótese de Avogadro? **(b)** Considere um frasco de 1,0 L contendo gás neônio e um frasco de 1,5 L contendo gás xenônio. Ambos os gases estão à mesma pressão e temperatura. De acordo com a lei de Avogadro, o que pode ser dito sobre a razão do número de átomos nos dois frascos?

10.22 Os gases nitrogênio e hidrogênio reagem para formar gás amônia como segue:

$$N^2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Em certa temperatura e pressão, 1,2 L de N_2 reagem com 3,6 L de H_2. Se todo N_2 e H_2 são consumidos, qual o volume de NH_3, à mesma temperatura e pressão, que será produzido?

A equação do gás ideal

10.23 **(a)** Escreva a equação do gás ideal e dê as unidades usadas para cada termo na equação quando R = 0,0821 L atm/mol K. **(b)** O que é um gás ideal?

10.24 **(a)** Que condições são representadas pela abreviatura CNTP? **(b)** Qual é o volume molar de um gás ideal nas CNTP? **(c)** Geralmente, assume-se que a temperatura ambiente é 25 °C. Calcule o volume molar de um gás ideal à temperatura ambiente.

10.25 Suponha que lhe sejam dados dois frascos e lhe seja dito que um contém um gás de massa molar 30, o outro um gás de massa molar 60, ambos à mesma temperatura. A pressão no frasco A é X atm, e a massa de gás no frasco é 1,2 g. A pressão no frasco B é 0,5X atm, e a massa de gás no frasco é 1,2 g. Qual frasco contém o gás de massa molar 30 e qual contém o de massa molar 60?

10.26 Suponha que lhe sejam dados dois frascos à mesma temperatura, um de 2 L de volume e o outro de 3 L. No frasco de 2 L, a pressão do gás é X atm, e a massa de gás no frasco é 4,8 g. No frasco de 3 L a pressão do gás é 0,1X, e a massa do gás é 0,36 g. Os dois gases têm a mesma massa molar? Caso não tenham, qual contém o gás de maior massa molar?

10.27 Calcule cada uma das seguintes grandezas para um gás ideal: **(a)** o volume de gás, em litros, se 2,46 mol tiver pressão de 1,28 atm à temperatura de –6 °C; **(b)** a temperatura absoluta do gás na qual $4,79 \times 10^{-2}$ mol ocupa 135 mL a 720 torr; **(c)** a pressão, em atmosferas, se $5,52 \times 10^{-2}$ mol ocupa 413 mL a 88 °C; **(d)** a quantidade de gás, em mols, se 88,4 L a 54 °C têm pressão de 9,84 kPa.

10.28 Para um gás ideal, calcule as seguintes grandezas: **(a)** a pressão do gás se 0,215 mol ocupa 338 mL a 32 °C; **(b)** a temperatura (em kelvins) na qual 0,0412 mol ocupa 3,00 L a 1,05 atm; **(c)** a quantidade de matéria em 98,5 L a 236 K e 690 torr; **(d)** o volume ocupado por $5,48 \times 10^{-3}$ mol a 55 °C e sob pressão de 3,87 kPa.

10.29 O *Hindenburg* foi um dirigível cheio com hidrogênio que explodiu em 1937. Se o *Hindenburg* comportasse $2,0 \times 10^5$ m^3 de gás hidrogênio a 23 °C e 1,0 atm, qual a massa de hidrogênio que estaria presente?

10.30 Um luminoso de neônio é feito de tubo de vidro cujo diâmetro é 4,5 cm e cujo comprimento é 5,3 m. Se o luminoso contém neônio a uma pressão de 2,03 torr a 35 °C, quantos gramas de neônio o luminoso contém? (O volume de um cilindro é $\pi r^2 h$.)

10.31 Um tanque de um aparelho de mergulhador contém 0,29 kg de O_2 comprimido em um volume de 2,3 L. **(a)** Calcule a pressão de gás dentro do tanque a 9 °C. **(b)** Que volume esse oxigênio ocuparia a 26 °C e 0,95 atm?

10.32 Uma lata de spray aerossol com um volume de 456 mL contém 3,18 g de gás propano (C_3H_8) como um propelente. **(a)** Se a lata está a 23 °C, qual é a pressão nela? **(b)** Qual o volume que o propano ocuparia nas CNTP? **(c)** Na lata está escrito que a exposição a temperaturas acima de 130 °F pode causar estouro do recipiente. Qual é a pressão na lata a essa temperatura?

10.33 O cloro é muito utilizado para purificar águas fornecidas pelos municípios e para tratar águas de piscinas. Suponha que o volume de uma amostra, em particular de gás Cl_2, é 9,22 L a 1.124 torr e 24 °C. **(a)** Quantos gramas de Cl_2 a amostra contém? **(b)** Qual o volume que Cl_2 ocupará nas CNTP? **(c)** À qual temperatura o volume será 15,00 L se a pressão for $8,76 \times 10^2$ torr? **(d)** À qual pressão o volume será igual a 6,00 L se a temperatura for 58 °C?

10.34 Muitos gases são transportados em recipientes de alta pressão. Considere um tanque de aço cujo volume é 68,0 L e que contém gás O_2 a uma pressão de 15.900 kPa a 23 °C. **(a)** Qual a massa de O_2 que o tanque contém? **(b)** Que volume o gás ocuparia nas CNTP? **(c)** À qual temperatura a pressão no tanque seria igual a 170 atm? **(d)** Qual seria a pressão do gás, em kPa, se ele fosse transferido para um recipiente a 24 °C cujo volume é 52,6 L?

10.35 Em um experimento relatado na literatura científica, baratas machos foram colocadas para correr a diferentes velocidades em uma miniatura de moinho enquanto os respectivos consumos de oxigênio eram medidos. Em uma hora em média a barata correndo a 0,08 km/h consumiu 0,8 mL de O_2 sob 1 atm de pressão e 24 °C por grama de massa do inseto. **(a)** Qual quantidade de matéria de O_2 seria consumida em 1 h por uma barata de 5,2 g movendo-se com essa velocidade? **(b)** Essa mesma barata é capturada por uma criança e colocada em pote de 1,00 L com uma tampa bem apertada. Supondo o mesmo nível de atividade contínua como na pesquisa, a barata consumirá mais do que 20% do O_2 disponível em um período de 48 h? (A porcentagem em quantidade de matéria de O_2 é igual a 21%.)

10.36 Depois de grande erupção do Monte de St. Helens em 1980, amostras de gás do vulcão foram tomadas testando a coluna de fumaça de gás levada pelo vento. As amostras de gás não filtradas foram passadas através de uma serpentina de arame recoberta com ouro para absorver o mercúrio (Hg) presente no gás. O mercúrio foi recuperado da serpentina, aquecendo-a, e a seguir, então analisado. Em um conjunto particular de experimentos os cientistas encontraram um nível de vapor de mercúrio de 1.800 ng de Hg por metro cúbico de coluna de fumaça, à temperatura do gás de 10 °C. Calcule **(a)** a pressão parcial de vapor de Hg na coluna de fumaça; **(b)** o número de átomos de Hg por metro cúbico de gás; **(c)** a massa total de Hg emitida por dia pelo vulcão se o volume de cortina de fumaça diário for 1.600 km^3.

Aplicações adicionais da equação do gás ideal

10.37 Qual é o gás mais denso a 1,00 atm e 298 K: **(a)** CO_2; **(b)** N_2O ou **(c)** Cl_2? Justifique sua resposta.

10.38 Qual é o gás menos denso a 1,00 atm e 298 K: **(a)** SO_3; **(b)** HCl ou **(c)** CO_2? Justifique sua resposta.

10.39 Qual das seguintes afirmativas explica melhor por que um balão fechado cheio com gás hélio sobe no ar?

(a) O hélio é um gás monoatômico, enquanto quase todas as moléculas que compõem o ar, como nitrogênio e oxigênio, são diatômicas.

(b) A velocidade média dos átomos de hélio é maior que as velocidades médias das moléculas do ar, e a maior velocidade das colisões com as paredes do balão impulsionam o balão para cima.

(c) Como os átomos de hélio têm massa menor que a média das moléculas do ar, o gás hélio é menos denso que o ar. O balão assim pesa menos que o ar deslocado por esse volume.
(d) Uma vez que o hélio tem menor massa molar que a média das moléculas do ar, os átomos de hélio estão em movimento mais rápido. Isso significa que a temperatura do hélio é maior que a temperatura do ar. Gases quentes tendem a subir.

10.40 Qual das seguintes afirmativas melhor explica por que o gás nitrogênio nas CNTP é menos denso que o gás Xe nas CNTP?
(a) Como Xe é um gás nobre, existe menos tendência para os átomos de Xe repelirem-se; logo, eles se acomodam mais densamente no estado gasoso.
(b) Os átomos de Xe têm maior massa que as moléculas de N_2. Uma vez que ambos os gases nas CNTP têm o mesmo número de moléculas por unidade de volume, o gás Xe deve ser mais denso.
(c) Os átomos de Xe são maiores que as moléculas de N_2, e, portanto, tomam maior fração do espaço ocupado pelo gás.
(d) Como os átomos de Xe são muito mais massivos que as moléculas de N_2, eles movem-se mais lentamente e, portanto, exercem menos força para cima no recipiente do gás, fazendo-o parecer mais denso.

10.41 (a) Calcule a densidade do gás NO_2 a 0,970 atm e 35 °C. (b) Calcule a massa molar de um gás se 2,50 g ocupam 0,875 L a 685 torr e 35 °C.

10.42 (a) Calcule a densidade do gás hexafluoreto de enxofre a 455 torr e 32 °C. (b) Calcule a massa molar de um vapor que tem densidade de 6,345 g/L a 22 °C e 743 torr.

10.43 Na técnica do bulbo de Dumas para determinar a massa molar de um líquido desconhecido, você vaporiza a amostra de um líquido que entra em ebulição abaixo de 100 °C em um banho-maria e determina a massa de vapor necessária para encher o bulbo (veja a ilustração). A partir dos seguintes dados, calcule a massa molar do líquido desconhecido: massa do vapor desconhecido, 1,012 g; volume do bulbo, 354 cm^3; pressão, 742 torr; temperatura, 99 °C.

10.44 A massa molar de uma substância volátil foi determinada pelo método do bulbo de Dumas descrito no Exercício 10.43. O vapor desconhecido tinha massa de 0,963 g; o volume do bulbo era 418 cm^3, a pressão 752 torr e a temperatura 100 °C. Calcule a massa molar do vapor desconhecido.

10.45 O magnésio pode ser usado como um 'absorvedor' na evacuação de sistemas fechados, para reagir com os últimos traços de oxigênio. (O magnésio é geralmente aquecido ao se passar uma corrente elétrica por fio ou fita do metal.) Se um sistema fechado de 0,382 L tem pressão parcial de O_2 de $3,5 \times 10^{-6}$ torr a 27 °C, qual massa de magnésio reagirá de acordo com a seguinte equação?

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$

10.46 O hidreto de cálcio, CaH_2, reage com a água para formar gás hidrogênio:

$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$$

Essa reação algumas vezes é usada para encher botes salva-vidas, balões de clima e semelhantes, onde um meio simples e compacto de gerar H_2 é necessário. Quantos gramas de CaH_2 são necessários para gerar 64,5 L de H_2 se a pressão de H_2 for 814 torr a 32 °C?

10.47 O sulfato de amônio, um importante fertilizante, pode ser preparado pela reação de amônia com ácido sulfúrico:

$$2NH_3(g) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$$

Calcule o volume de $NH_3(g)$ necessário a 42 °C e 15,6 atm para reagir com 87 kg de H_2SO_4.

10.48 A oxidação metabólica da glicose, $C_6H_{12}O_6$, no corpo produz CO_2, que é expelido dos pulmões como um gás:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Calcule o volume de CO_2 seco produzido à temperatura corporal (37 °C) e 0,970 atm quando 24,5 g de glicose são consumidos nessa reação.

10.49 O gás hidrogênio é produzido quando o zinco reage com o ácido sulfúrico:

$$Zn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$$

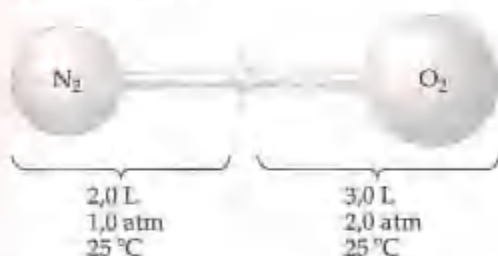
Se 159 mL de H_2 úmido é coletado sobre a água a 24 °C e a uma pressão barométrica de 738 torr, quantos gramas de Zn são consumidos? (A pressão de vapor da água está tabelada no Apêndice B.)

10.50 O gás acetileno, $C_2H_2(g)$, pode ser preparado pela reação de carbeto de cálcio com água:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

Calcule o volume de C_2H_2 que é coletado sobre a água a 21 °C pela reação de 3,26 g de CaC_2 se a pressão total do gás for 748 torr. (A pressão de vapor da água está tabelada no Apêndice B.)

Pressões parciais

10.51 Considere o aparelho mostrado no desenho. **(a)** Quando a torneira entre os dois recipientes é aberta e os gases, misturados, como varia o volume ocupado pelo gás N_2? Qual é a pressão parcial de N_2 depois da mistura? **(b)** Como o volume do gás O_2 varia quando os gases se misturam? Qual é a pressão parcial de O_2 na mistura? **(c)** Qual é a pressão total no recipiente depois da mistura dos gases?

10.52 Considere uma mistura de dois gases, A e B, confinados em recipiente fechado. Certa quantidade de um terceiro gás, C, é adicionada ao mesmo recipiente à mesma temperatura. Como o gás adicional C afeta: **(a)** a pressão parcial do gás A; **(b)** a pressão total no recipiente; **(c)** a fração em quantidade de matéria do gás B?

10.53 Uma mistura contendo 0,538 mol de He(*g*), 0,315 mol de Ne(*g*) e 0,103 mol de Ar(*g*) é confinada em um recipiente de 7,00 L a 25 °C. **(a)** Calcule a pressão parcial de cada um dos gases na mistura. **(b)** Calcule a pressão total da mistura.

10.54 Uma mistura contendo 3,15 g de cada um dos seguintes gases: $CH_4(g)$, $C_2H_4(g)$ e $C_4H_{10}(g)$ é confinada em um frasco de 2,00 L a uma temperatura de 64 °C. **(a)** Calcule a pressão parcial de cada um dos gases na mistura. **(b)** Calcule a pressão total da mistura.

10.55 Uma mistura de gases contém 0,75 mol de N_2, 0,30 mol de O_2 e 0,15 mol de CO_2. Se a pressão total é 1,56 atm, qual é a pressão parcial de cada componente?

10.56 Uma mistura de gases contém 12,47 g de N_2, 1,98 g de H_2 e 8,15 g de NH_3. Se a pressão total da mistura é 2,35 atm, qual é a pressão parcial de cada componente?

10.57 A uma profundidade de 250 pés sob a superfície da água, a pressão é 8,38 atm. Qual deve ser a porcentagem em quantidade de matéria de oxigênio no gás de mergulho para a pressão parcial de oxigênio na mistura ser 0,21 atm, a mesma que no ar a 1 atm?

10.58 **(a)** Quais são as frações em quantidade de matéria de cada componente na mistura de 6,55 g de O_2, 4,92 g de N_2 e 1,32 g de H_2? **(b)** Qual é a pressão parcial em atm de cada componente dessa mistura se ela for mantida em um recipiente de 12,40 L a 15 °C?

10.59 Uma quantidade de gás N_2 originalmente mantido a 3,80 atm de pressão em um recipiente de 1,00 L a 26 °C é transferida para um recipiente de 10,0 L a 20 °C. Uma quantidade de gás O_2 originalmente a 4,75 atm e 26 °C em um recipiente de 5,00 L é transferida para esse mesmo recipiente. Qual é a pressão total no novo recipiente?

10.60 Uma amostra de 5,25 g de $SO_2(g)$ originalmente em um recipiente de 4,00 L a 26 °C é transferida para um recipiente de 13,6 L a 25 °C. Uma amostra de 2,35 g de $N_2(g)$, originalmente em um recipiente de 3,18 L a 20 °C, é transferida para um recipiente semelhante de 13,6 L. **(a)** Qual é a pressão parcial de $SO_2(g)$ no recipiente maior? **(b)** Qual é a pressão de $N_2(g)$ nesse recipiente? **(c)** Qual é a pressão total no recipiente?

Teoria cinética molecular; lei de Graham

10.61 Qual(ais) variação(ões) no estado de um gás provoca os seguintes efeitos: **(a)** número de impactos por unidade de tempo na parede de determinado recipiente aumenta; **(b)** a energia média do impacto das moléculas com a parede do recipiente diminui; **(c)** a distância média entre as moléculas de gás diminui; **(d)** a velocidade média das moléculas na mistura de gás aumenta.

10.62 Indique quais das seguintes afirmativas a respeito da teoria cinética molecular são corretas. Para as que são falsas, formule a versão correta da afirmativa. **(a)** A energia cinética média de uma coleção de moléculas de gás a determinada temperatura é proporcional a $\mathcal{M}^{1/2}$. **(b)** Supõem-se que as moléculas de gás não exercem forças entre si. **(c)** Todas as moléculas de um gás em determinada temperatura têm a mesma energia cinética. **(d)** O volume das moléculas de gás é desprezível em comparação com o volume total no qual o gás está contido.

10.63 Qual(ais) propriedade(s) de gases você pode apontar para dar suporte à suposição de que a maioria do volume em um gás é espaço vazio?

10.64 Newton elaborou uma teoria incorreta de gases na qual ele supôs que todas as moléculas repeliam as paredes do recipiente e se repeliam mutuamente. Portanto, as moléculas de um gás estão estática e uniformemente distribuídas, tentando ficar o mais afastado possível umas das outras e das paredes do recipiente. Essa repulsão dá origem à pressão. Explique por que a lei de Charles apresenta argumentos a favor da teoria cinética molecular e contra o modelo de Newton.

10.65 O recipiente A contém CO(*g*) a 0 °C e 1 atm. O recipiente B contém $SO_2(g)$ a 20 °C e 0,5 atm. Os dois recipientes têm o mesmo volume. **(a)** Qual recipiente contém mais moléculas? **(b)** Qual contém mais massa? **(c)** Em qual recipiente a energia cinética média das moléculas é maior? **(d)** Em qual recipiente a velocidade vmq das moléculas é maior?

10.66 Suponha ter dois recipientes de 1 L, um contendo N_2 nas CNTP, o outro contendo CH_4 nas CNTP. Como esses sistemas se comparam com relação: **(a)** ao número de moléculas; **(b)** à densidade; **(c)** à energia cinética média das moléculas; **(d)** à taxa de efusão por um vazamento por buraco de alfinete?

10.67 **(a)** Coloque os seguintes gases em ordem crescente de velocidade molecular média a 300 K: CO_2, N_2O, HF, F_2, H_2. **(b)** Calcule e compare as velocidades vmq das moléculas de H_2 e CO_2 a 300 K.

10.68 **(a)** Coloque os seguintes gases em ordem crescente de velocidade molecular média a 25 °C: Ne, HBr, SO_2, NF_3, CO. **(b)** Calcule a velocidade vmq das moléculas de NF_3 a 25 °C.

10.69 O hidrogênio tem dois isótopos naturais, ^{1}H e ^{2}H. O cloro também tem dois isótopos naturais, ^{35}Cl e ^{37}Cl. Assim, o gás cloreto de hidrogênio consiste em quatro tipos distintos de moléculas: $^{1}H^{35}Cl$, $^{1}H^{37}Cl$, $^{2}H^{35}Cl$ e $^{2}H^{37}Cl$. Coloque essas quatro moléculas em ordem crescente de taxa de efusão.

10.70 Como abordado no quadro "A química no trabalho" na Seção 10.9, o urânio enriquecido é produzido via difusão gasosa de UF_6. Suponha que um processo fosse desenvolvido para permitir a difusão gasosa de átomos de urânio, $U(g)$. Calcule a razão das taxas de difusão para ^{235}U e ^{238}U e compare-a com a razão para UF_6 dada no ensaio.

10.71 O sufeto de arsênio(III) sublima-se facilmente, mesmo abaixo de seu ponto de fusão de 320 °C. Descobre-se que as moléculas da fase de vapor efundem por um buraco minúsculo a 0,28 vezes a taxa de efusão dos átomos de Ar nas mesmas condições de temperatura e pressão. Qual é a fórmula molecular do sulfeto de arsênio(III) na fase gasosa?

10.72 Um gás de massa molecular desconhecida foi deixado efundir por uma pequena abertura sob condições de pressão constante. Necessitou-se de 105 s para que 1,0 L do gás efundisse. Sob condições experimentais idênticas necessitou-se de 31 s para que 1,0 L de gás O_2 efundisse. Calcule a massa molar do gás desconhecido. (Lembre-se de que quanto mais rápida a taxa de efusão, menor o tempo necessário para a efusão de 1,0 L, isto é, a taxa e o tempo são inversamente proporcionais.)

Comportamento de gás não ideal

10.73 **(a)** Sob quais condições experimentais de temperatura e pressão os gases em geral se comportam não idealmente? **(b)** Quais as duas propriedades ou características das moléculas de gás fazem com que elas se comportem de forma pouco ideal?

10.74 O planeta Júpiter tem massa 318 vezes à da Terra e a sua temperatura superficial é 140 K. Mercúrio tem massa 0,05 vezes à da Terra e sua temperatura superficial está entre 600 e 700 K. Em qual planeta a atmosfera é mais provável de obedecer à lei de gás ideal? Explique.

10.75 Explique como a função PV/RT pode ser usada para mostrar como os gases se comportam de forma pouco ideal a altas pressões.

10.76 Para aproximadamente todos os gases reais, a grandeza PV/RT diminui abaixo do valor de 1, o que caracteriza um gás ideal, à medida que a pressão no gás aumenta. Entretanto, a pressões muito mais altas, PV/RT aumenta e passa do valor de 1. **(a)** Explique a queda inicial no valor de PV/RT abaixo de 1 e o fato de que ele ultrapassa 1 para pressões ainda mais altas. **(b)** Os efeitos que acabamos de observar são menores para gases a temperaturas mais altas. Por que isso acontece?

10.77 Com base em suas respectivas constantes de van der Waals (Tabela 10.3), qual se espera comportar-se como um gás ideal a altas pressões, Ar ou CO_2? Justifique sua resposta.

10.78 Explique brevemente o significado das constantes a e b na equação de van der Waals.

10.79 Calcule a pressão que o CCl_4 exercerá a 40 °C se 1,00 mol ocupa 28,0 L, supondo que **(a)** o CCl_4 obedece à equação do gás ideal; **(b)** o CCl_4 obedece à equação de van der Waals. (Os valores para as constantes de van der Waals são dados na Tabela 10.3.)

10.80 Verifica-se que a constante de van der Waals b é igual a quatro vezes o volume total realmente ocupado pelas moléculas de um mol de gás. Usando esse dado, calcule a fração do volume no recipiente realmente ocupado pelos átomos de Ar **(a)** nas CNTP; **(b)** a 100 atm de pressão e 0 °C. (Suponha para simplificação que a equação do gás ideal ainda se aplique.)

Exercícios adicionais

10.81 Considere o aparelho a seguir, que mostra os gases em dois recipientes e um terceiro recipiente vazio. Quando as torneiras são abertas e os gases misturados, qual é a distribuição dos átomos em cada recipiente, supondo que os recipientes são de volumes iguais e ignorando o volume do tubo que os conecta?

10.82 Suponha que o mercúrio usado para fazer um barômetro tenha algumas gotas de água presas nele que sobem para o topo do mercúrio no tubo. O barômetro mostrará a correta pressão atmosférica? Justifique sua resposta.

10.83 Uma bolha de gás com volume de 1,0 mm^3 origina-se no fundo de um lago onde a pressão é 3,0 atm. Calcule seu volume quando a bolha atingir a superfície do lago onde a pressão é 695 torr, supondo que a temperatura não varie.

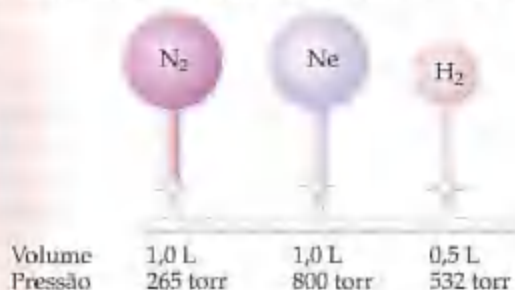
10.84 Para diminuir a taxa de evaporação de um filamento de tungstênio, $1,4 \times 10^{-5}$ mol de argônio é colocado em uma lâmpada de 600 cm^3. Qual é a pressão de argônio na lâmpada a 23 °C?

10.85 O propano, C_3H_8, liquefaz-se sob pressões modestas, permitindo que uma grande quantidade seja estocada em um recipiente. **(a)** Calcule a quantidade de matéria do gás propano em um recipiente de 110 L a 3,00 atm e 27 °C. **(b)** Calcule a quantidade de matéria do propano

líquido que pode ser estocada no mesmo volume se a densidade do líquido for 0,590 g/mL. **(c)** Calcule a razão entre a quantidade de matéria do líquido e a quantidade de matéria do gás. Discuta essa razão à luz da teoria cinética dos gases.

10.86 Qual é a massa total (em gramas) de O_2 em um quarto que mede $(10,0 \times 8,0 \times 8,0)$ pés^3 se o ar no quarto está nas CNTP e contém 20,95% de O_2.

10.87 O carbonil de níquel, $Ni(CO)_4$, é uma das muitas substâncias tóxicas conhecidas. A concentração máxima permitida na atualidade no ar de um laboratório durante um dia de trabalho de 8 horas é 1 parte em 10^9. Suponha 24 °C e 1,00 atm de pressão. Qual é a massa de $Ni(CO)_4$ permitida em um laboratório que tem 54 m^2 de área, com um teto de 3,1 m de altura?

10.88 Considere o arranjo de bulbos mostrados na ilustração.

Cada um dos bulbos contém um gás à pressão mostrada. Qual é a pressão do sistema quando todas as torneiras estão abertas, supondo que a temperatura permanece constante? (Podemos desprezar o volume dos tubos capilares que conectam os bulbos.)

10.89 Suponha que um cilindro de motor de automóvel tenha volume de 524 cm^3. **(a)** Se o cilindro está cheia de ar a 74 °C e 0,980 atm, qual a quantidade de matéria de O_2 presente? (A fração em quantidade de matéria de O_2 no ar seco é 0,2095.) **(b)** Quantos gramas de C_8H_{18} poderiam ser queimados por essa quantidade de O_2, supondo a combustão completa com formação de CO_2 e H_2O?

[10.90] Amônia, $NH_3(g)$, e cloreto de hidrogênio, $HCl(g)$, reagem para formar cloreto de amônio sólido, $NH_4Cl(s)$:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Dois frascos de 2,00 L a 25 °C são conectados por uma torneira, como mostrado na ilustração. Um frasco contém 5,00 g de $NH_3(g)$ e o outro contém 5,00 g de $HCl(g)$. Quando a torneira é aberta, os gases reagem até um deles ser completamente consumido. **(a)** Qual gás permanecerá no sistema depois que a reação se completar? **(b)** Qual será a pressão final no sistema depois que a reação se completar? (Despreze o volume do cloreto de amônio formado.)

10.91 Uma amostra de 1,42 g de hélio e uma quantidade não medida de O_2 são misturadas em um frasco à temperatura ambiente. A pressão parcial do hélio no frasco é 42,5 torr, e a pressão parcial do oxigênio é 158 torr. Qual é a massa de oxigênio no recipiente?

[10.92] Uma mistura dos gases O_2 e Kr possui densidade igual a 1,104 g/L, sob pressão de 435 torr e 300 K. Qual é a porcentagem em quantidade de matéria do O_2 nessa mistura?

[10.93] Um recipiente de vidro adaptado com uma torneira tem massa de 337,428 g quando está sob vácuo. Quando cheio com Ar, ele tem massa de 339,854 g. Quando evacuado e novamente cheio com uma mistura de Ne e Ar, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, possui massa de 339,076 g. Qual é a porcentagem em quantidade de matéria de Ne na mistura de gases?

[10.94] A densidade de um gás de massa molar desconhecida foi medida como uma função da pressão a 0 °C, como na tabela a seguir. **(a)** Determine uma massa molar precisa para o gás. (*Dica:* faça o gráfico *d/P versus P*.) **(b)** Por que *d/P* não é uma constante como uma função da pressão?

Pressão (atm)	1,00	0,666	0,500	0,333	0,250
Densidade (g/L)	2,3074	1,5263	1,1401	0,7571	0,5660

10.95 Imagine que, quando Torricelli teve sua grande idéia para construir um manômetro de mercúrio, ele correu ao laboratório e encontrou os seguintes objetos de vidro:

Qual deles teria sido satisfatório para seu uso na formação do primeiro manômetro? Explique por que os insatisfatórios não teriam funcionado.

[10.96] Considere o aparelho usado no Exercício 10.90. Um gás a 1 atm de pressão está contido no frasco da esquerda, e o frasco à direita está evacuado. Quando a torneira é aberta, o gás expande-se para encher ambos os frascos. Uma variação muito pequena de temperatura é observada quando essa expansão ocorre. Explique como essa observação se relaciona com a suposição 3 da teoria cinética molecular, Seção 10.7.

10.97 Em um único gráfico, esboce qualitativamente a distribuição das velocidades moleculares para **(a)** $Kr(g)$ a 250 °C; **(b)** $Kr(g)$ a 0 °C; **(c)** $Ar(g)$ a 0 °C.

10.98 O efeito da atração molecular nas propriedades de um gás torna-se mais significante ou menos significante se: **(a)** o gás é comprimido para um volume menor à temperatura constante; **(b)** a temperatura do gás aumenta a volume constante.

[10.99] Grandes quantidades de gás nitrogênio são usadas na fabricação de amônia, principalmente para uso em fertilizantes. Suponha que 120,00 kg de $N_2(g)$ está

estocado em um cilindro metálico de 1.100,0 L a 280 °C. **(a)** Calcule a pressão do gás supondo o comportamento de gás ideal. **(b)** Usando os dados na Tabela 10.3, calcule a pressão do gás de acordo com a equação de van der Waals. **(c)** Sob as condições desse problema, qual a correção que domina, aquela para o volume finito das moléculas de gás ou aquela para as interações atrativas?

Exercícios cumulativos

10.100 O ciclopropano, gás usado com o oxigênio como anestésico geral, é composto de 85,7% de C e 14,3% de H em massa. **(a)** Se 1,56 g de ciclopropano tem um volume de 1,00 L a 0,984 atm e 50,0 °C, qual é a fórmula molecular do ciclopropano? **(b)** Julgando a partir de sua fórmula molecular, você espera que o ciclopropano desvie mais ou menos do que Ar do comportamento de gás ideal a pressões moderadamente altas e à temperatura ambiente? Justifique sua resposta.

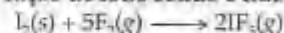
10.101 No quadro "A química no trabalho" sobre gasodutos, na Seção 10.5, menciona-se que a entrega total de gás natural (metano, CH_4) às várias regiões dos Estados Unidos está na ordem de $2{,}7 \times 10^{12}$ L por dia, medidas nas CNTP. Calcule a variação total de entalpia para a combustão dessa quantidade de metano. (*Observe*: uma quantidade menor que essa de metano é na realidade queimada diariamente. Parte do gás entregue é passada por regiões.)

[10.102] Um gás forma-se quando o *enxofre elementar* é aquecido cuidadosamente com AgF. O produto inicial entra em ebulição a 15 °C. Experimentos em várias amostras produziram densidade do gás de $0{,}803 \pm 0{,}010$ g/L para o gás a 150 mm de pressão e 32 °C. Quando o gás reage com a água, todo o flúor é convertido em HF aquoso. Outros produtos são enxofre elementar, S_8, e outros compostos contendo enxofre. Uma amostra de 480 mL de gás seco a 126 mm de pressão e 28 °C, quando em reação com 80 mL de água, produziu uma solução 0,081 mol/L de HF. O produto gasoso inicial sofre transformação durante um período para um segundo composto com as mesmas fórmulas mínima e molecular, que entra em ebulição a –10 °C. **(a)** Determine as fórmulas mínima e molecular do primeiro composto formado. **(b)** Desenhe no mínimo duas estruturas de Lewis coerentes que representem o composto inicial e aquele no qual ele é transformado com o decorrer do tempo. **(c)** Descreva as prováveis geometrias desses compostos e faça uma estimativa das distâncias das ligações simples, tendo sido dado que a distância de ligação S – S no S_8 é 2,04 Å e a distância F – F no F_2 é 1,43 Å.

10.103 O gás dióxido de cloro (ClO_2) é usado como um agente alvejante comercial. Ele alveja os materiais oxidando-os. No curso dessas reações, o ClO_2 é reduzido. **(a)** Qual é a estrutura de Lewis para o ClO_2? **(b)** Por que você acha que o ClO_2 é reduzido tão rapidamente? **(c)** Quando uma molécula de ClO_2 ganha um elétron, forma-se o íon clorito, ClO_2^-. Desenhe a estrutura de Lewis para o íon ClO_2^-. **(d)** Determine o ângulo da ligação O – Cl – O no íon ClO_2^-. **(e)** Um método de preparar ClO_2 é pela reação do cloro com o clorito de sódio: $Cl_2(g) + 2NaClO_2(s) \longrightarrow 2ClO_2(g) + 2NaCl(s)$. Se você deixar 10,0 g de $NaClO_2$ reagir com 2,00 L de gás cloro à pressão de 1,50 atm a 21 °C, quantos gramas de ClO_2 podem ser preparados?

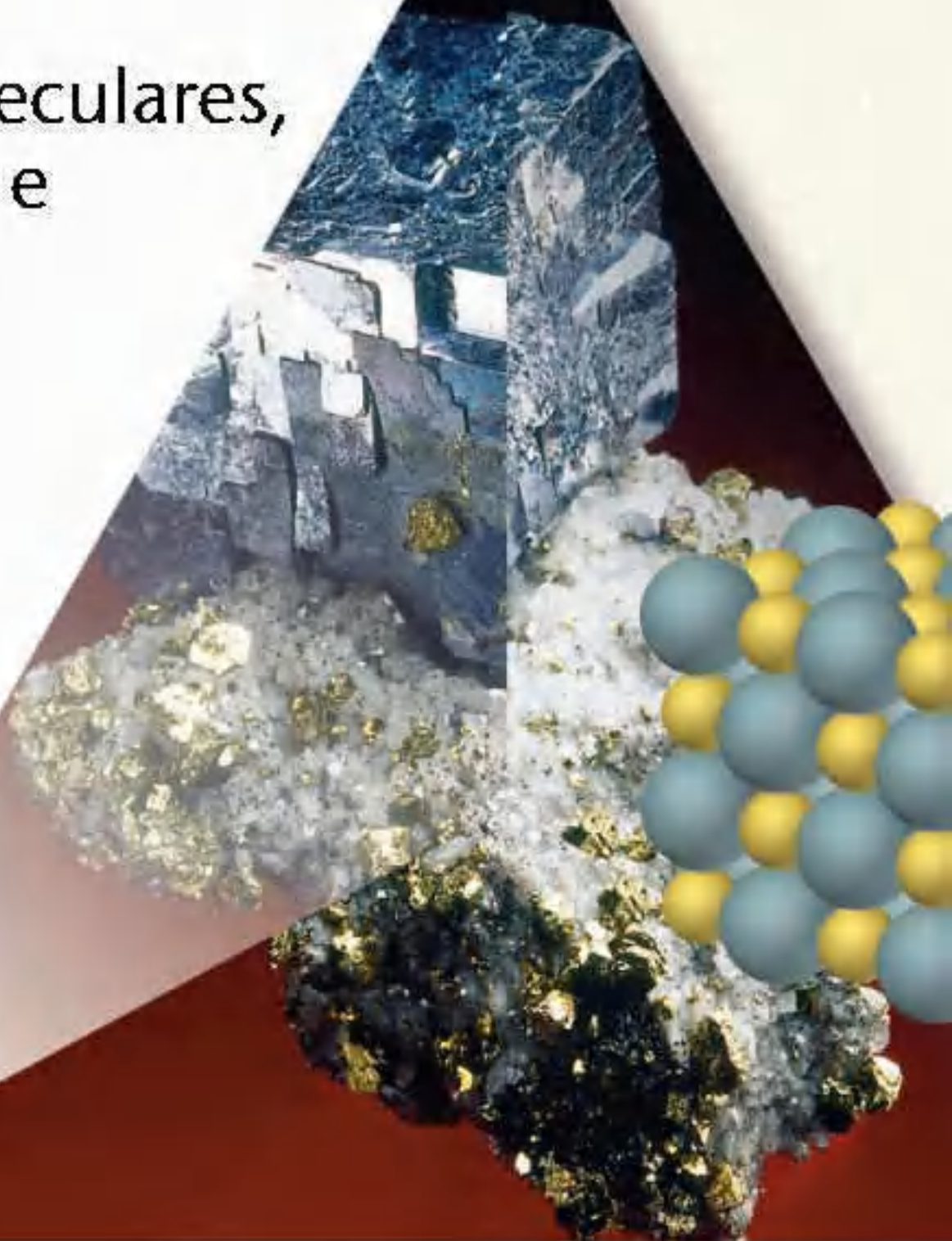
[10.104] O gás natural é muito abundante em muitos campos de petróleo do Oriente Médio. Entretanto, os custos de transportar o gás para os mercados em outras partes do mundo são altos porque é necessário liquefazer o gás, que é principalmente metano e por isso tem um ponto de ebulição à pressão atmosférica de –164 °C. Uma possível estratégia é oxidar o metano a metanol, CH_3OH, que tem um ponto de ebulição de 65 °C e que pode, assim, ser transportado mais facilmente. Suponha que $10{,}7 \times 10^9$ pés^3 de metano à pressão atmosférica e 25 °C sejam oxidados a metanol. **(a)** Qual o volume de metanol formado se a densidade do CH_3OH for 0,791 g/L? **(b)** Escreva as equações químicas balanceadas para as oxidações do metano e metanol em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. Calcule a variação total de entalpia para a combustão completa da quantidade de equivalente de metanol, como calculado no item (a). **(c)** O metano, quando liquefeito, tem densidade de 0,466 g/mL; a densidade do metanol a 25 °C é 0,791 g/L. Compare a variação de entalpia na combustão de uma unidade de volume de metano líquido e metanol líquido. Do ponto de vista de produção de energia, qual substância tem a maior entalpia de combustão por unidade de volume?

[10.105] O pentafluoreto de iodo gasoso, IF_5, pode ser preparado pela reação de iodo sólido e flúor gasoso:

$$I_2(s) + 5F_2(g) \longrightarrow 2IF_5(g)$$

Adicionam-se a um frasco de 5,00 L contendo 10,0 g de I_2 10,0 g de F_2 e a reação prossegue até que um dos reagentes seja completamente consumido. Depois de a reação se completar, a temperatura no frasco é 125 °C. **(a)** Qual é a pressão parcial de IF_5 no frasco? **(b)** Qual é a fração em quantidade de matéria de IF_5 no frasco?

[10.106] Uma amostra de certa mistura de carbonato de magnésio e carbonato de cálcio é tratada com excesso de ácido clorídrico. A reação resultante produz 1,72 L de gás dióxido de carbono a 28 °C e 743 torr de pressão. **(a)** Escreva equações químicas balanceadas para as reações que ocorrem entre o ácido clorídrico e cada um dos componentes da mistura. **(b)** Calcule a quantidade de matéria total de dióxido de carbono que se forma a partir dessas reações. **(c)** Supondo que as reações sejam completas, calcule a porcentagem em massa de carbonato de magnésio na mistura.

Capítulo 11

Forças Intermoleculares, Líquidos e Sólidos

11.1 Uma comparação entre líquidos e sólidos

No Capítulo 10 aprendemos que as propriedades físicas dos gases podem ser entendidas em termos de teoria cinética molecular. Os gases consistem em uma coleção de moléculas largamente separadas em movimento caótico constante. A energia cinética média das moléculas é muito maior que a energia média de atrações entre elas. A falta de forças atrativas fortes entre as moléculas permite que um gás se expanda para preencher o recipiente que o contém.

Nos líquidos as forças atrativas intermoleculares são fortes o suficiente para manter as moléculas juntas. Portanto, os líquidos são muito mais densos e muito menos compressíveis que os gases. Diferindo dos gases, os líquidos têm volumes definidos, independentemente do tamanho e da forma do recipiente que os contém. Entretanto, as forças atrativas nos líquidos não são fortes o suficiente para impedir que as moléculas se movimentem próximas às outras. Assim, os líquidos podem ser derramados e eles assumem as formas dos recipientes que os contêm.

Nos sólidos as forças atrativas intermoleculares são fortes o suficiente não apenas para manter as moléculas juntas, mas para virtualmente prendê-las no lugar. Os sólidos, como os líquidos, não são muito compressíveis porque as moléculas têm pouco espaço livre entre elas. Geralmente as moléculas assumem posições em um padrão altamente regular. Os sólidos possuem estruturas altamente ordenadas e são ditos serem *cristalinos*. (A transição de um líquido para um sólido cristalino é muito mais semelhante à troca que ocorre em um campo de exercícios militar quando as tropas são chamadas para a formação.) Como as partículas de um sólido não são livres para sofrer grandes movimentos, os sólidos são rígidos. Entretanto, tenha em mente que as unidades que o formam, se íons ou moléculas, possuem energia térmica e vibram no lugar. Esse movimento vibracional aumenta em amplitude à medida que o sólido é aquecido. Na realidade, a energia pode aumentar até o ponto em que o sólido se funde ou se sublima.

A Figura 11.1 compara os três estados da matéria. As partículas que compõem a substância podem ser átomos individuais, como em Ar; moléculas como em H_2O; ou íons, como em NaCl. O estado de uma substância depende em grande parte do balanço entre as energias cinéticas das partículas e das energias de atração entre as partículas. As energias cinéticas, que dependem da temperatura, tendem a manter as partículas separadas e em movimento. As atrações entre as partículas tendem a deixá-las juntas. As substâncias gasosas à temperatura ambiente têm atrações mais fracas que as líquidas; as substâncias líquidas têm atrações mais fracas que as sólidas. Em virtude de as partículas em um sólido ou líquido estarem razoavelmente juntas, em geral nos referimos aos sólidos e líquidos como *fases condensadas*.

Uma substância pode mudar de um estado para outro por aquecimento ou resfriamento, o que varia a energia cinética das partículas. NaCl, por exemplo, que é um sólido à temperatura ambiente, funde-se a 801 °C e entra em ebulição a 1.413 °C sob 1 atm de pressão. N_2O, por outro lado, que é um gás à temperatura ambiente, liquefaz-se a −88,5 °C sob 1 atm de pressão.

O aumento da pressão em certa substância força as moléculas a se aproximarem, o que por sua vez aumenta a intensidade das forças intermoleculares de atração. O propano (C_3H_8) é um gás à temperatura ambiente e 1 atm de pressão, enquanto o gás propano liquefeito (PL) é um líquido à temperatura ambiente porque é estocado sob pressões mais altas.

Figura 11.1 Comparação de gases, líquidos e sólidos no nível molecular. As partículas podem ser átomos, íons ou moléculas. A densidade das partículas na fase gasosa é exagerada em comparação com muitas situações reais.

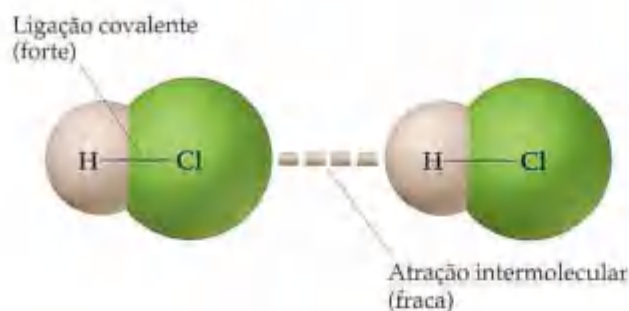



Figura 11.2 Comparação da ligação covalente (força intramolecular) e atração intermolecular.

11.2 Forças intermoleculares

A intensidade das forças intermoleculares em diferentes substâncias varia em uma grande faixa, mas elas são muito mais fracas que ligações iônicas e covalentes (Figura 1.2). Dessa forma, é necessário menos energia para vaporizar um líquido ou fundir um sólido do que para quebrar ligações covalentes em moléculas. Por exemplo, necessita-se de apenas 16 kJ/mol para vencer as atrações intermoleculares entre as moléculas de HCl em HCl líquido para vaporizá-lo. Em contraste, a energia necessária para dissociar HCl em átomos de H e Cl é 431 kJ/mol. Portanto, quando uma substância molecular como HCl passa de sólido para líquido e para gás, as moléculas em si permanecem intactas.

Muitas propriedades dos líquidos, incluindo os *pontos de ebulição*, refletem a intensidade das forças intermoleculares. Por exemplo, uma vez que as forças entre as moléculas de HCl são tão fracas, HCl entra em ebulição a apenas −85 °C à pressão atmosférica. O líquido entra em ebulição quando se formam bolhas de seu vapor. As moléculas de um líquido devem vencer as forças de atração para separar-se e formar um vapor. Quanto mais forte as forças de atração, maior é a temperatura na qual o líquido entra em ebulição. De forma similar, o *ponto de fusão* de um sólido aumenta à medida que as forças intermoleculares ficam mais fortes.

Sabe-se que existem três tipos de forças atrativas entre moléculas neutras: forças dipolo–dipolo, de dispersão de London e de ligação de hidrogênio. Essas forças são também chamadas *forças de van der Waals* em homenagem a Johannes van der Waals, que desenvolveu a equação para determinar o desvio de gases do comportamento ideal. (Seção 10.9) Outro tipo de força atrativa, a força íon–dipolo, é importante em soluções. Todas as quatro forças são eletrostáticas por natureza, envolvendo atrações entre espécies positivas e negativas. Todas tendem a ser até 15% menos fortes que as ligações covalentes e iônicas.

Forças íon–dipolo

Uma **força íon-dipolo** existe entre um íon e a carga parcial em certo lado de uma molécula polar. As moléculas polares são dipolos; elas têm um lado positivo e outro negativo. (Seção 9.3) HCl é uma molécula polar, por exemplo, porque as eletronegatividades dos átomos de H e Cl são diferentes.

Os íons positivos são atraídos pelo lado negativo de um dipolo, enquanto os negativos são atraídos pelo lado positivo, como mostrado na Figura 11.3. A magnitude da atração aumenta conforme a carga do íon ou a magnitude do dipolo aumenta. As forças íon–dipolo são especialmente importantes em soluções de substâncias iônicas em líquidos polares, como uma solução de NaCl em água. (Seção 4.1) Abordaremos essas soluções com mais detalhes na Seção 13.1.

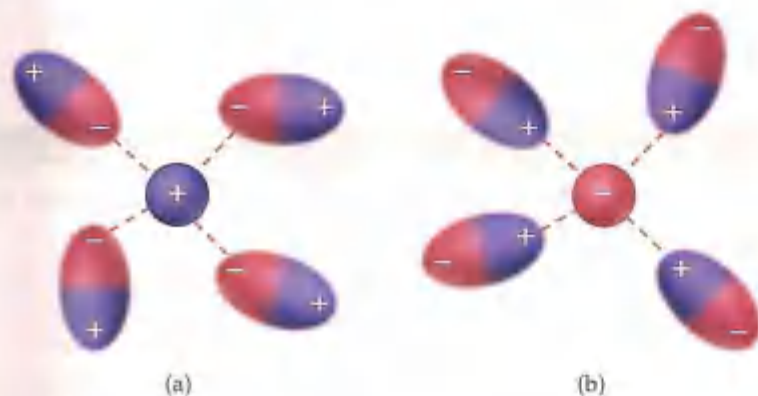



Figura 11.3 Ilustração da orientação preferencial de moléculas polares em direção aos íons. O lado negativo da molécula polar está orientado em direção a um cátion (a), o lado positivo, em direção a um ânion (b).

Figura 11.4 (a) Interação eletrostática de duas moléculas polares. (b) Interação de muitos dipolos no estado condensado.

Forças dipolo–dipolo

Moléculas polares neutras se atraem quando o lado positivo de uma molécula está próximo do lado negativo de outra, como na Figura 11.4(a). Essas **forças dipolo–dipolo** são efetivas tão-somente quando moléculas polares estão muito próximas, sendo elas geralmente mais fracas que as forças íon–dipolo.

Em líquidos as moléculas polares estão livres para movimentar-se em relação às outras. Como mostrado na Figura 11.4(b), elas estarão algumas vezes em uma orientação que é atrativa e outras em uma orientação que é repulsiva. Duas moléculas que se atraem passam mais tempo próximas uma da outra que duas moléculas que se repelem. Portanto, o efeito como um todo é uma atração líquida. Quando examinamos vários líquidos, descobrimos que *para moléculas de massas e tamanhos aproximadamente iguais, a força das atrações intermoleculares aumenta com o aumento da polaridade*. Podemos ver essa tendência na Tabela 11.2, que relaciona várias substâncias com massas moleculares similares, mas diferentes momentos de dipolo. Observe que o ponto de ebulição aumenta porque o momento de dipolo aumenta. Para as forças dipolo–dipolo atuarem, as moléculas devem ser capazes de conseguir se aproximar com a orientação correta.

Para moléculas de polaridade comparável, conseqüentemente, as com menores volumes moleculares, geralmente sofrem maiores forças atrativas dipolo–dipolo.

Forças de dispersão de London

Não pode haver forças dipolo–dipolo entre átomos e moléculas apolares. Entretanto, deve existir algum tipo de interação atrativa porque gases apolares podem ser liquefeitos. A origem de suas atrações foi primeiro proposta em 1930 por Fritz London, um físico germano-americano. London identificou que o movimento de elétrons em um átomo ou molécula pode criar um momento de dipolo *instantâneo*.

Em uma coleção de átomos de hélio, por exemplo, a distribuição *média* de elétrons ao redor de cada núcleo é esfericamente simétrica. Os átomos são apolares e não possuem momento permanente. Entretanto, a distribuição instantânea dos elétrons pode ser diferente da distribuição média. Se pudéssemos congelar o movimento de elétrons de um átomo de hélio em determinado instante, ambos os elétrons poderiam estar em um lado do núcleo. Apenas nesse momento então, o átomo teria um momento de dipolo instantâneo.

Como os elétrons se repelem, os movimentos em um átomo influenciam os movimentos dos elétrons em seus vizinhos. Assim, o dipolo temporário em um átomo pode induzir um dipolo similar em um átomo adjacente, fazendo com que os átomos sejam atraídos entre si, como mostrado na Figura 11.5. Essa interação atrativa é chamada **força de dispersão de London** (ou meramente força de dispersão). Tal força, como as dipolo–dipolo, é significativa tão-somente quando as moléculas estão próximas.

Figura 11.5 Duas representações esquemáticas dos dipolos instantâneos em átomos de hélio adjacentes, mostrando a atração eletrostática entre eles.

TABELA 11.2 Massas moleculares, momentos de dipolo e pontos de ebulição de várias substâncias orgânicas comuns

Substância	Massa molecular (*u*)	Momento de dipolo μ (D)	Ponto de ebulição (K)
Propano, $CH_3CH_2CH_3$	44	0,1	231
Éter dimetílico, CH_3OCH_3	46	1,3	248
Cloreto de metila, CH_3Cl	50	1,9	249
Acetaldeído, CH_3CHO	44	2,7	294
Acetonitrila, CH_3CN	41	3,9	355

TABELA 11.3 Pontos de ebulição dos halogêneos e gases nobres

Halogêneo	Massa molecular (u)	Ponto de ebulição (K)	Gás nobre	Massa molecular (u)	Ponto de ebulição (K)
F_2	38,0	85,1	He	4,0	4,6
Cl_2	71,0	238,6	Ne	20,2	27,3
Br_2	159,8	332,0	Ar	39,9	87,5
I_2	253,8	457,6	Kr	83,8	120,9
			Xe	131,3	166,1

n-pentano
(pe = 309,4 K)

Neopentano
(pe = 282,7 K)

Figura 11.6 A forma molecular afeta a atração intermolecular. As moléculas de *n*-pentano fazem mais contato entre si do que as moléculas de neopentano. Portanto, o *n*-pentano tem as maiores forças intermoleculares atrativas e, por isso, tem um maior ponto de ebulição (pe).

A facilidade com que a distribuição de cargas em uma molécula pode ser distorcida por um campo elétrico externo é chamada **polarizabilidade**. Podemos pensar na polarizabilidade de uma molécula como uma medida da 'maciez' de sua nuvem eletrônica; quanto maior a polarizabilidade de uma molécula, mais facilmente sua nuvem eletrônica será distorcida para dar um dipolo momentâneo. Dessa forma, moléculas mais polarizáveis têm forças de dispersão de London mais fortes. Em geral, moléculas maiores tendem a ter maiores polarizabilidades porque elas têm maior número de elétrons, que estão mais afastados do núcleo. A intensidade das forças de dispersão de London, portanto, tendem a aumentar com o aumento do tamanho molecular. Uma vez que o tamanho molecular e a massa geralmente assemelham-se, *as forças de dispersão tendem a aumentar em intensidade com o aumento da massa molecular*. Assim, os pontos de ebulição dos halogêneos e dos gases nobres aumentam com o aumento da massa molecular (Tabela 11.3).

As formas espaciais das moléculas também influenciam nas magnitudes das forças de dispersão. Por exemplo, o *n*-pentano[1] e o neopentano, ilustrados na Figura 11.6, têm a mesma fórmula molecular (C_5H_{12}), no entanto o ponto de ebulição do *n*-pentano é 27 K mais alto que o do neopentano. A diferença pode ser explicada pela diferença nas formas espaciais das duas moléculas. A atração total entre as moléculas é maior no *n*-pentano porque as moléculas podem entrar em contato em toda sua extensão, que é um tanto quanto cilíndrico. Menos contato é possível entre as moléculas mais compactas e aproximadamente esféricas do neopentano.

As *forças de dispersão ocorrem entre todas as moléculas*, não importa se elas são polares ou apolares. As moléculas polares sofrem interações dipolo–dipolo, mas elas também sofrem forças de dispersão ao mesmo tempo. Na realidade, estima-se que as forças de dispersão são responsáveis por mais de 80% da atração total entre as moléculas; as atrações dipolo–dipolo respondem pelo resto.

Quando comparadas as forças relativas das atrações intermoleculares, as seguintes generalizações devem ser consideradas:

1. Quando as moléculas têm massas moleculares e formas comparáveis, as forças de dispersão são aproximadamente iguais. Nesse caso, as diferenças em magnitudes das forças atrativas devem-se às diferenças nas forças de atração dipolo–dipolo, com a maioria das moléculas polares tendo as atrações mais fortes.
2. Quando as moléculas diferem muito em suas massas moleculares, as forças de dispersão tendem a ser decisivas. Nesse caso, as diferenças nas magnitudes das forças atrativas podem geralmente ser associadas com as diferenças nas massas moleculares, com a molécula mais massiva tendo as atrações mais fortes.

A ligação de hidrogênio, que abordaremos após o quadro "Como fazer 11.1", é um tipo de interação intermolecular tipicamente mais forte que as forças de dispersão.

[1] O *n* em *n*-pentano é a abreviatura da palavra *normal*. Um hidrocarboneto normal é aquele cujos átomos de carbono estão arranjados em cadeia reta. (Seção 2.9)

COMO FAZER 11.1

Os momentos de dipolo da acetonitrila, CH_3CN, e do iodeto de metila, CH_3I, são 3,9 D e 1,62 D, respectivamente. **(a)** Qual dessas substâncias terá as maiores atrações dipolo–dipolo entre as moléculas? **(b)** Qual dessas substâncias terá as maiores atrações do tipo dispersão de London? **(c)** Os pontos de ebulição de CH_3CN e de CH_3I são 354,8 K e 315,6 K, respectivamente. Qual substância tem as maiores forças de atração como um todo?

Solução **(a)** As atrações dipolo–dipolo aumentam em magnitude à medida que o momento de dipolo da molécula aumenta. Assim, as moléculas de CH_3CN atraem uma às outras pelas forças dipolo-dipolo mais fortes que as moléculas de CH_3I. **(b)** Quando as moléculas diferem em suas massas moleculares, a molécula mais massiva geralmente tem as atrações de dispersão mais fortes. Nesse caso, o CH_3I (142,0 *u*) é muito mais massivo que o CH_3CN (41,0 *u*), logo as forças de dispersão serão mais fortes para CH_3I. **(c)** Como CH_3CN tem o maior ponto de ebulição, podemos concluir que é necessário mais energia para romper as forças atrativas entre as moléculas de CH_3CN. Portanto, as atrações intermoleculares totais são mais fortes para CH_3CN, sugerindo que as forças dipolo–dipolo são decisivas quando se comparam essas duas substâncias. Contudo, as forças de dispersão têm papel importante em determinar as propriedades de CH_3I.

PRATIQUE

Entre Br_2, Ne, HCl, HBr e N_2, qual é mais provável de ter **(a)** as forças de dispersão mais fortes; **(b)** as forças atrativas dipolo–dipolo mais fortes?

Respostas: **(a)** Br_2; **(b)** HCl.

Ligação de hidrogênio

A Figura 11.7 mostra os pontos de ebulição de compostos de hidrogênio simples dos elementos do grupo 4A e 6A. Em geral, o ponto de ebulição aumenta com o aumento da massa molecular, devido ao aumento das forças de dispersão. A notável exceção a essa tendência é H_2O, cujo ponto de ebulição é muito mais alto do que esperaríamos com base em sua massa molecular. Os compostos NH_3 e HF também têm pontos de ebulição anormalmente altos. Na realidade, esses compostos apresentam muitas características que os distingue de outras substâncias de massa molecular e polaridade análogas. Por exemplo, a água tem alto ponto de fusão, alto calor específico e alto calor de vaporização. Cada uma dessas propriedades indica que as forças intermoleculares em H_2O são fortes de maneira incomum.

Essas atrações intermoleculares na água resultam da ligação de hidrogênio. A **ligação de hidrogênio** é um tipo especial de atração intermolecular entre o átomo de hidrogênio em uma ligação polar (particularmente uma ligação H — F, H — O ou H — N) e um par de elétrons não compartilhado em um íon ou átomo pequeno e eletronegativo que esteja próximo (geralmente um átomo de F, O ou N em outra molécula). Por exemplo, existe uma ligação de hidrogênio entre o átomo de H em uma molécula de HF e o átomo de F de uma molécula de HF adjacente,

Figura 11.7 Pontos de ebulição dos hidretos do grupo 4A (abaixo) e 6A (acima) em função da massa molecular.

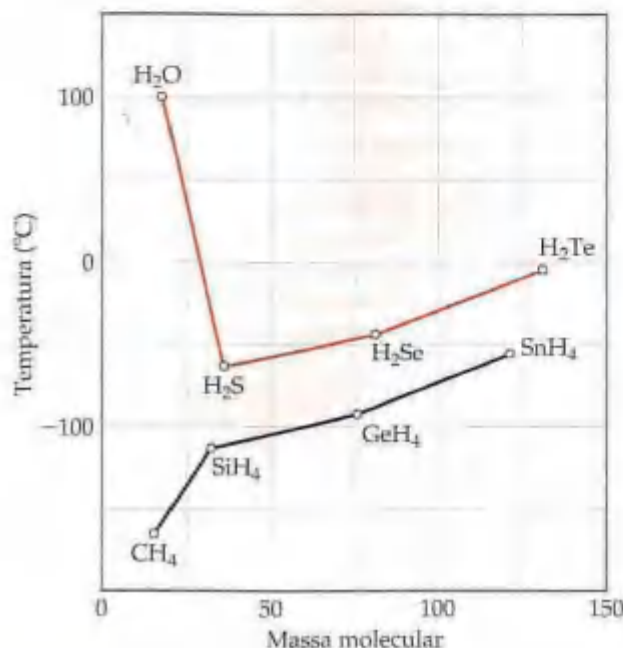
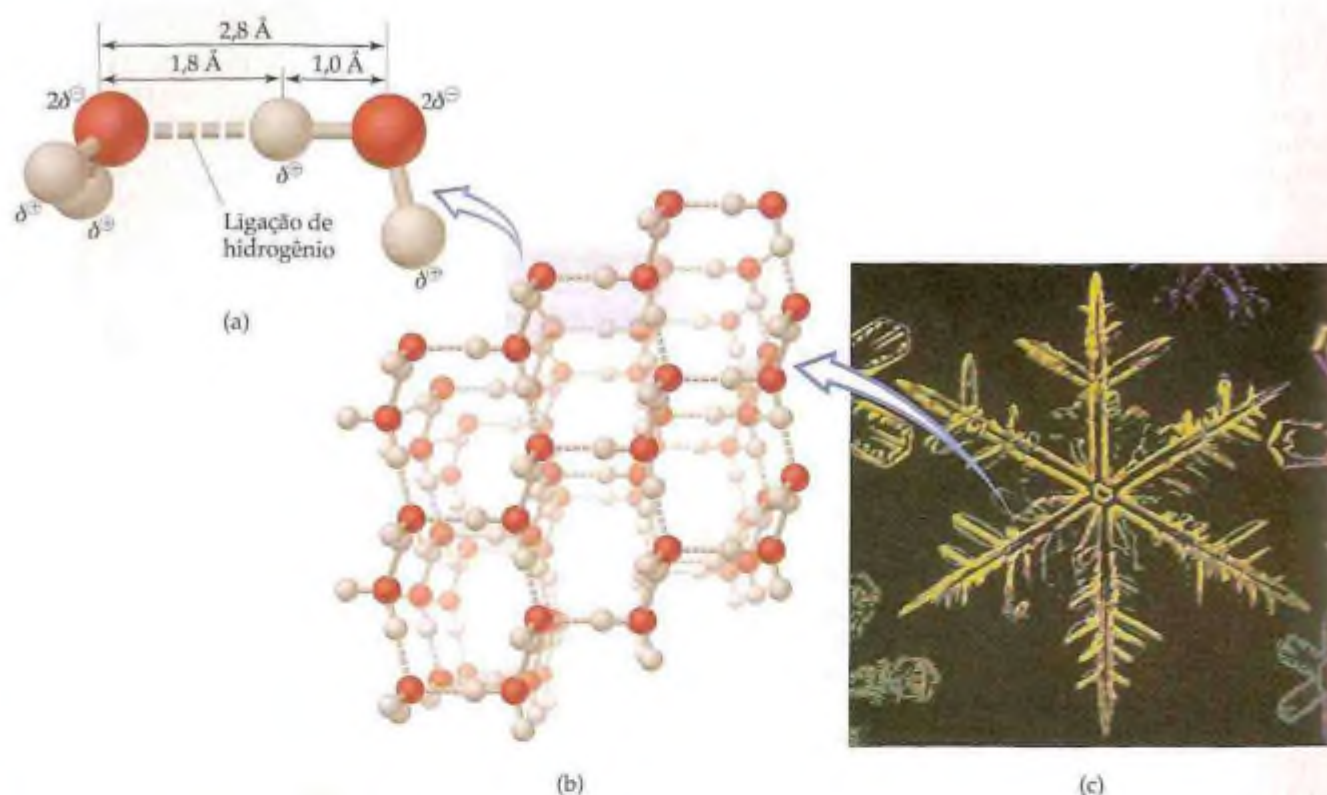



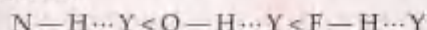
Figura 11.10 (a) A ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. As distâncias mostradas são as encontradas no gelo. (b) O arranjo das moléculas de H_2O no gelo. Cada átomo de hidrogênio em uma molécula de H_2O está orientado em direção a um par de elétrons não-ligante em uma molécula de H_2O adjacente. Como resultado, o gelo tem arranjo hexagonal aberto das moléculas de H_2O. (c) A forma hexagonal é característica dos flocos de neve.

A menor densidade do gelo comparada com a da água líquida afeta profundamente a vida na Terra. Como o gelo flutua (Figura 11.9), ele cobre a superfície da água quando um lago congela no clima frio, isolando a água abaixo. Se o gelo fosse mais denso que a água, o gelo formado na superfície de um lago afundaria e o lago congelaria totalmente. A maior parte da vida aquática não sobreviveria sob essas condições. A expansão da água, ao congelar-se (Figura 11.11), é também o que faz com que os encanamentos quebrem em climas com temperaturas inferiores a 0 °C.

Figura 11.11 A água é uma das poucas substâncias que se expandem ao congelar-se. A expansão deve-se à estrutura aberta do gelo em relação à da água líquida.

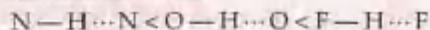
Um olhar mais de perto Tendências na ligação de hidrogênio

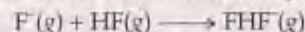
Se a ligação de hidrogênio é resultado de uma interação eletrostática entre o dipolo da ligação X — H e um par de elétrons não compartilhado em outro átomo, Y, a força da ligação de hidrogênio deverá aumentar à proporção que o dipolo da ligação X — H aumentar. Portanto, para o mesmo Y, deveríamos esperar que a força da ligação de hidrogênio aumente na série

$$N—H\cdots Y < O—H\cdots Y < F—H\cdots Y$$

Isso de fato é verdade. Mas qual a propriedade de Y que determina a força da ligação de hidrogênio? O átomo Y deve possuir um par de elétrons não compartilhado que atraia o lado positivo do dipolo da ligação X — H. Esse par de elétrons não deve ser muito difuso no espaço; se os elétrons ocupam um volume muito grande, o dipolo da ligação X — H não sofrerá atração direta muito forte. Por essa razão, a ligação de hidrogênio não é muito forte, a não ser que Y seja um átomo muito pequeno e altamente eletronegativo, especificamente N, O ou F. Entre esses três elementos, a ligação de hidrogênio é mais forte quando o par de elétrons não é atraído *também* fortemente por seu próprio núcleo. A eletronegatividade de Y é uma boa medida desse aspecto. Por exemplo, a eletronegatividade do nitrogênio é menor que a do oxigênio. O nitrogênio é, dessa forma, melhor doador do par de elétrons para a ligação X — H. Para determinada ligação X — H, a ligação de hidrogênio aumenta na ordem:

$$X—H\cdots F < X—H\cdots O < X—H\cdots N$$

Quando X e Y são os mesmos, a energia da ligação de hidrogênio aumenta na ordem

$$N—H\cdots N < O—H\cdots O < F—H\cdots F$$

Quando o átomo de Y carrega uma carga negativa, o par de elétrons é capaz de formar ligações de hidrogênio especialmente fortes. A ligação de hidrogênio no íon $F—H\cdots F^-$ está entre as mais fortes conhecidas; a reação:

$$F^-(g) + HF(g) \longrightarrow FHF^-(g)$$

tem valor de ΔH de aproximadamente –155 kJ/mol.

COMO FAZER 11.2

Em qual das seguintes substâncias é mais provável que a ligação de hidrogênio tenha papel importante na determinação das propriedades físicas: metano (CH_4), hidrazina (H_2NNH_2), fluoreto de metila (CH_3F) ou sulfeto de hidrogênio (H_2S)?

Solução Todos esses compostos contêm hidrogênio, mas a ligação de hidrogênio geralmente ocorre quando este está diretamente ligado a N, O ou F. É necessário também que exista um par de elétrons não compartilhado em um átomo eletronegativo (geralmente N, O ou F) em uma molécula vizinha. Esses critérios eliminam CH_4 e H_2S, que não contêm H ligado a N, O ou F. Eles também eliminam CH_3F cuja estrutura de Lewis mostra um átomo de carbono central rodeado por três átomos de H e um átomo de F. (O carbono sempre forma quatro ligações, enquanto hidrogênio e flúor formam uma ligação cada um.) Como a molécula contém uma ligação C — F e não tem ligação H — F, ela não forma ligações de hidrogênio. Entretanto, em H_2NNH_2, encontramos ligações N — H. Conseqüentemente, existem ligações de hidrogênio entre as moléculas.

PRATIQUE

Em qual das seguintes substâncias é possível que a ligação de hidrogênio seja significante: cloreto de metileno (CH_2Cl_2), fosfina (PH_3), peróxido de hidrogênio (HOOH) ou acetona (CH_3COCH_3)?

Resposta: HOOH

Comparando as forças intermoleculares

Podemos identificar as forças intermoleculares que atuam em certa substância considerando as respectivas composição e estrutura. As forças de dispersão são encontradas em todas as substâncias. A intensidade dessas forças aumenta com o aumento da massa molecular e dependem das formas moleculares. As forças dipolo–dipolo adicionam-se ao efeito das forças de dispersão e são encontradas em moléculas polares. As ligações de hidrogênio, que necessitam de átomos de H ligados a F, O ou N, também se adicionam aos efeitos das forças de dispersão. As ligações de hidrogênio tendem a ser o tipo mais forte de força intermolecular. Entretanto, nenhuma dessas forças intermoleculares é tão forte quanto as ligações covalentes e iônicas ordinárias. A Figura 11.12 apresenta uma maneira sistemática de identificar os tipos de forças intermoleculares em um sistema em particular, incluindo as forças íon–dipolo e íon–íon.

11.3 Algumas propriedades dos líquidos

Figura 11.13 A Society of Automotive Engineers (SAE) estabeleceu números para indicar a viscosidade de óleos de motor. Quanto maior o número, maior a viscosidade a qualquer temperatura. O óleo de motor SAE 40 à esquerda é mais viscoso e flui mais lentamente que o óleo menos viscoso SAE 10 à direita.

As forças intermoleculares que acabamos de abordar podem nos ajudar a entender muitas propriedades familiares de líquidos e sólidos. Nesta seção examinamos duas importantes propriedades dos líquidos: viscosidade e tensão superficial.

Viscosidade

Alguns líquidos, como melaço e óleo de motor, fluem muito lentamente; outros, como água e gasolina, fluem facilmente. A resistência de um líquido para fluir é chamada **viscosidade**. Quanto maior a viscosidade de um líquido, mais lentamente ele flui. A viscosidade pode ser medida ao se marcar quanto tempo determinada quantidade do líquido leva para fluir por um tubo fino sob a força gravitacional. Líquidos mais viscosos levam mais tempo (Figura 11.13). A viscosidade pode também ser determinada quando se mede a taxa na qual esferas de aço caem pelo líquido. As esferas caem mais lentamente à medida que a viscosidade aumenta. A unidade comum de viscosidade é o *poise*, que é igual a 1 g/cm s. Freqüentemente a viscosidade é relatada em centipoise (cP), que é 0,01 poise (P).

A viscosidade está relacionada com a facilidade de moléculas individuais de líquidos poderem mover-se em relação às outras. Logo ela depende das forças atrativas entre as moléculas e do fato de existirem ou não características estruturais que façam as moléculas tornarem-se emaranhadas. Por isso, para uma série de compostos relacionados, a viscosidade aumenta com a massa molecular, como ilustrado na Tabela 11.4. Para determinada substância, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. O octano, por exemplo, tem viscosidade de 0,706 cP a 0 °C e 0,433 cP a 40 °C. A temperaturas mais altas, quanto maior a energia cinética das moléculas, maior a facilidade para vencer as forças atrativas entre as moléculas.

Tensão superficial

Quando se coloca água em uma superfície encerada, ela 'se espalha em bolhas', formando esferas distorcidas. Esse comportamento deve-se a um desequilíbrio das forças intermoleculares na superfície do líquido, como mostrado na Figura 11.4. Observe que as moléculas no interior são atraídas igualmente em todas as direções, enquanto as da superfície sofrem uma força líquida para o interior. Essa força para o interior atrai as moléculas da superfície para dentro, reduzindo a área superficial. (As esferas têm menor área superficial em relação a seu volume.) Essa força para o interior também ocasiona o empacotamento des moléculas de forma mais densa, fazendo com que o líquido comporte-se quase como se ele tivesse uma pele. Esse efeito permite que uma agulha colocada com muito cuidado na superfície da água flutue e alguns insetos 'caminhem' na água (Figura 11.15) mesmo se suas densidades forem maiores que a da água.

Uma medida das forças para o interior que devem ser vencidas para que a área superficial de um líquido seja expandida é determinada por sua tensão superficial. A **tensão superficial** é a energia necessária para aumentar a área superficial de um líquido em quantidade unitária. Por exemplo, a tensão superficial da água a 20 °C é $7{,}29 \times 10^{-2}$ J/m^2, que significa que se deve fornecer uma energia de $7{,}29 \times 10^{-2}$ J para aumentar a área superficial de determinada quantidade de água em 1 m^2. A água tem alta tensão superficial por causa de suas fortes ligações de hidrogênio. A tensão superficial do mercúrio é ainda maior ($4{,}6 \times 10^{-1}$ J/m^2) devido a suas ligações metálicas ainda mais fortes entre os átomos de mercúrio.

Figura 11.14 Visão no nível molecular das forças intermoleculares agindo em uma molécula na superfície de um líquido comparada com as do interior.

TABELA 11.4 Viscosidades de uma série de hidrocarbonetos a 20 °C

Substância	Fórmula	Viscosidade (cP)
Hexano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,326
Heptano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,409
Octano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,542
Nonano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,711
Decano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	1,42

Figura 11.15 A tensão superficial permite que alguns insetos 'caminhem' na água.

As forças intermoleculares que unem moléculas similares, como as ligações de hidrogênio na água, são chamadas *forças coesivas*. As forças intermoleculares que unem uma substância à superfície são chamadas *forças adesivas*. A água colocada em um tubo de vidro adere ao vidro porque as forças adesivas entre a água e o vidro são ainda maiores que as forças coesivas entre as moléculas de água. A superfície curvada para cima, ou *menisco*, da água tem portanto formato de U. Entretanto, para o mercúrio, o menisco é curvado para baixo onde o mercúrio entra em contato com o vidro (Figura 11.16). Nesse caso, as forças coesivas entre os átomos de mercúrio são muito maiores que as forças adesivas entre os átomos de mercúrio e o vidro.

Quando um tubo de vidro de diâmetro pequeno, ou capilar, é colocado na água, a água sobe no tubo. A subida de líquidos em tubos muito estreitos é chamada **ação capilar**. As forças adesivas entre o líquido e as paredes do tubo tendem a aumentar a área superficial do líquido. A tensão superficial do líquido tende a reduzir a área, em conseqüência atraindo o líquido para cima no tubo. O líquido sobe até que as forças adesivas e coesivas sejam equilibradas pela força da gravidade no líquido. A ação capilar ajuda a água e os nutrientes dissolvidos a se moverem para cima nas plantas.

Figura 11.16 O menisco da água em um tubo de vidro comparado com o menisco do mercúrio em um tubo similar.

11.4 Mudanças de fase

A água deixada descoberta em um copo por vários dias evapora. Um cubo de gelo deixado em um quarto quente funde-se rapidamente. CO_2 sólido (vendido como Gelo Seco™) *sublima-se* à temperatura ambiente, isto é, ele passa diretamente do estado sólido para o estado de vapor. Em geral, cada estado da matéria pode passar para qualquer um dos dois outros estados. A Figura 11.17 mostra o nome associado com cada uma dessas transformações. Estas são chamadas **mudanças de fase**, ou mudanças de estado.

Variações de energia acompanhando as mudanças de fase

Toda mudança de fase é acompanhada por uma variação na energia do sistema. Em uma rede de sólido, por exemplo, as moléculas ou íons estão em posições mais ou menos fixas em relação aos outros e arranjados muito juntos para minimizar a energia do sistema. À medida que a temperatura do sólido aumenta, as unidades dos sólidos vibram ao redor de suas posições de equilíbrio com movimento energético crescente. Quando o sólido se funde, as unidades que constituem o sólido estão livres para se mover em relação às outras, o que geralmente significa que suas separações médias aumentam. Esse processo é chamado *fusão*. O aumento da liberdade de movimento das moléculas ou íons acontece a um preço, medido pelo **calor de fusão**, ou entalpia de fusão, representado por ΔH_{fus}. O calor de fusão do gelo, por exemplo, é 6,01 kJ/mol.

Figura 11.17 A variação de energia acompanhando as mudanças de fase entre os três estados da matéria e os nomes associados a elas.

Figura 11.18 Valores comparativos dos calores de fusão (barras violeta) e vaporização (barras azuis) para várias substâncias.

À proporção que a temperatura da fase líquida aumenta, as moléculas do líquido movimentam-se ao redor com energia crescente. Uma medida dessa energia crescente é que a concentração das moléculas na fase gasosa sobre o líquido aumenta com a temperatura. Essas moléculas exercem uma pressão chamada pressão de vapor. Exploraremos a pressão de vapor na Seção 11.5. No momento, precisamos apenas entender que a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura até que ela se iguale à pressão externa sobre o líquido, normalmente a pressão atmosférica. Nesse ponto o líquido entra em ebulição; as moléculas do líquido passam para o estado gasoso, onde ficam muito separadas. A energia necessária para provocar a transição é chamada de **calor de vaporização**, ou entalpia de vaporização, representada por ΔH_{vap}. O calor de vaporização da água é 40,7 kJ/mol.

A Figura 11.18 mostra os valores comparativos de ΔH_{fus} e de ΔH_{vap} para quatro substâncias diferentes. Os valores de ΔH_{vap} tendem a ser maiores que os de ΔH_{fus} porque na transição do estado líquido para o estado de vapor as moléculas devem basicamente romper todas as suas interações intermoleculares atrativas, enquanto na fusão muitas dessas interações atrativas permanecem.

As moléculas de um sólido podem ser transformadas diretamente para o estado gasoso. A variação de entalpia necessária para essa transição é chamada **calor de sublimação**, representada por ΔH_{sub}. Para as substâncias mostradas na Figura 11.18, ΔH_{sub} é a soma ΔH_{fus} e ΔH_{vap}. Portanto, ΔH_{sub} da água é aproximadamente 47 kJ/mol.

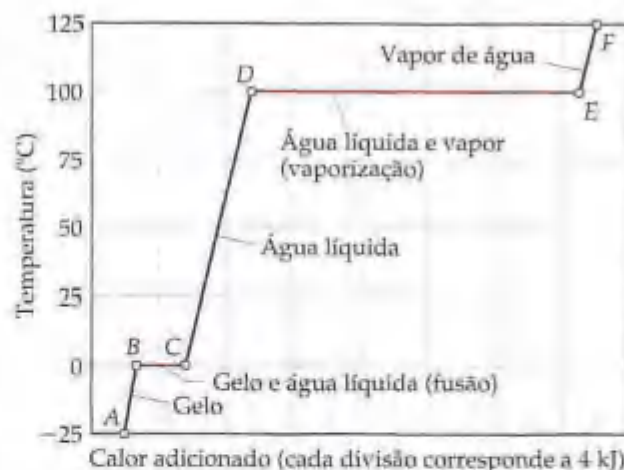
As mudanças de fase da matéria se revelam de modo importante nas experiências do dia-a-dia. Usamos cubos de gelo para resfriar as bebidas líquidas; o calor de fusão do gelo resfria o líquido no qual o gelo está imerso. Sentimos frio quando saímos de uma piscina ou de um banho morno porque o calor de vaporização é retirado do corpo à medida que a água evapora da pele. O corpo usa a evaporação da água da pele para regular a temperatura corporal, especialmente quando nos exercitamos vigorosamente em dias quentes. Uma geladeira também se baseia nos efeitos refrigerantes da vaporização. Seu mecanismo contém um gás confinado que pode ser liquefeito sob pressão. O gás absorve calor conforme se expande para uma câmara onde ele vaporiza, resfriando assim o interior da geladeira. O vapor é na seqüência reciclado por compressor.

O que acontece com o calor absorvido quando o líquido refrigerante vaporiza? De acordo com a primeira lei da termodinâmica (Seção 5.2), o calor absorvido pelo líquido na vaporização deve ser emitido quando o processo reverso, a condensação do vapor em líquido, ocorre. À medida que o refrigerador comprime o vapor e o líquido é formado, o calor emitido é dissipado por espirais de resfriamento na parte de trás da geladeira. Assim como o calor de condensação é igual em magnitude e contrário em sinal ao calor de vaporização, o *calor de deposição* também é exotérmico no mesmo grau que o calor de sublimação é endotérmico; e o *calor de congelamento* é exotérmico no mesmo grau que o calor de fusão é endotérmico. Essas relações, mostradas na Figura 11.17, são conseqüências da primeira lei da termodinâmica.

Curvas de aquecimento

O que acontece quando aquecemos uma amostra de gelo que inicialmente está a –25 °C e 1 atm de pressão? A adição de calor faz com que a temperatura do gelo aumente. Desde que a temperatura esteja abaixo de 0 °C, a amostra permanece congelada. Quando a temperatura atinge 0 °C, o gelo começa a fundir. Como a fusão é um pro-

Figura 11.19 Curva de aquecimento para a transformação de 1,00 mol de água de –25 °C para 125 °C a pressão constante de 1 atm. As linhas azuis mostram o aquecimento de uma fase de temperatura mais baixa para outra de temperatura mais alta. As linhas vermelhas mostram a passagem de uma fase para outra a temperatura constante.

ATIVIDADE
Curvas de aquecimento

cesso endotérmico, o calor adicionado a 0 °C é usado para converter o gelo em água e a temperatura permanece constante até que todo o gelo tenha fundido. Assim que atingimos esse ponto, a adição adicional de calor faz com que a temperatura da água líquida aumente.

Um gráfico da temperatura do sistema *versus* a quantidade de calor adicionado é chamado *curva de aquecimento*. A Figura 11.19 mostra uma curva de aquecimento para a transformação do gelo a –25 °C para o vapor a 125 °C sob pressão constante de 1 atm. O aquecimento do gelo de –25 °C para 0 °C está representado pelo segmento *AB* na Figura 11.19, enquanto a conversão do gelo a 0 °C para água a 0 °C é o segmento horizontal *BC*. O calor adicional aumenta a temperatura da água até que a temperatura atinja 100 °C (segmento *CD*). O calor é a seguir usado para converter a água em vapor a temperatura constante de 100 °C (segmento *DE*). Uma vez que toda a água tenha sido convertida em vapor, este é aquecido até sua temperatura final de 125 °C (segmento *EF*).

Podemos calcular a variação de entalpia do sistema para cada um dos segmentos da curva de aquecimento. Nos segmentos *AB*, *CD* e *EF* estamos aquecendo uma única fase de uma temperatura para outra. Como vimos na Seção 5.5, a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma substância é dada pelo produto entre o calor específico, a massa e a variação de temperatura (Equação 5.22). Quanto maior o calor específico de uma substância, maior o calor que devemos adicionar para obter determinado aumento na temperatura. Como o calor específico da água é maior que o do gelo, a subida de segmento *CD* é menor que a do segmento *AB*; devemos adicionar mais calor à água para atingir uma variação de 1 °C na temperatura do que seria necessário para aquecer a mesma quantidade de gelo a 1 °C.

Nos segmentos *BC* e *DE* estamos passando de uma fase para outra a temperatura constante. A temperatura permanece constante durante essas mudanças de fase porque a energia adicionada é usada para romper as forças atrativas entre as moléculas em vez de aumentar sua energia cinética média. Para o segmento *BC*, no qual o gelo está se transformando em água, a variação de entalpia pode ser calculada usando ΔH_{fus}, enquanto para o segmento *DE* podemos usar ΔH_{vap}. Em "Como fazer 11.4", calculamos a variação de entalpia total para a curva de aquecimento na Figura 11.19.

COMO FAZER 11.4

Calcule a variação de entalpia na transformação de 1,00 mol de gelo a –25 °C em vapor de água a 125 °C sob uma pressão constante de 1 atm. Os calores específicos do gelo, da água e do vapor são 2,09 J/ g K, 4,18 J/g K e 1,84 J/g K, respectivamente. Para H_2O, $\Delta H_{fus} = 6{,}01$ kJ/mol e $\Delta H_{vap} = 40{,}67$ kJ/mol.

Solução

Análise: o objetivo é calcular o calor total necessário para transformar 1 mol de gelo a –25 °C para vapor a 125 °C.

Planejamento: podemos calcular a variação de entalpia para cada segmento e somá-los para obter a variação total de entalpia (lei de Hess, Seção 5.6).

Resolução: para o segmento *AB* na Figura 11.19, estamos adicionando calor suficiente para aumentar sua temperatura em 25 °C. Uma variação de temperatura de 25 °C é igual a uma variação de temperatura de 25 K; logo, podemos usar o calor específico do gelo para calcular a variação de entalpia desse processo:

$$AB:\ \Delta H = (1{,}00\ \text{mol})(18{,}0\ \text{g/mol})(2{,}09\ \text{J/g K})(25\ \text{K}) = 940\ \text{J} = 0{,}94\ \text{kJ}$$

Para o segmento *BC* na Figura 11.19, no qual transformamos o gelo em água a 0 °C, podemos usar diretamente a entalpia de fusão:

$$BC: \ \Delta H = (1{,}00 \text{ mol})(6{,}01 \text{ kJ/mol}) = 6{,}01 \text{ kJ}$$

As variações de entalpia para os segmentos *CD*, *DE* e *EF* podem ser calculadas de maneira similar:

$$CD: \ \Delta H = (1{,}00 \text{ mol})(18{,}0 \text{ g/mol})(4{,}18 \text{ J/g K})(100 \text{ K}) = 7.520 \text{ J} = 7{,}52 \text{ kJ}$$

$$DE: \ \Delta H = (1{,}00 \text{ mol})(40{,}67 \text{ kJ/mol}) = 40{,}7 \text{ kJ}$$

$$EF: \ \Delta H = (1{,}00 \text{ mol})(18{,}0 \text{ g/mol})(1{,}84 \text{ J/g K})(25 \text{ K}) = 830 \text{ J} = 0{,}83 \text{ kJ}$$

A variação de entalpia é a soma das variações dos passos individuais:

$$\Delta H = 0{,}94 \text{ kJ} + 6{,}01 \text{ kJ} + 7{,}52 \text{ kJ} + 40{,}7 \text{ kJ} + 0{,}83 \text{ kJ} = 56{,}0 \text{ kJ}$$

Conferência: os componentes da variação de entalpia total são razoáveis em comparação aos comprimentos dos segmentos horizontais das linhas na Figura 11.19. Observe que a maior componente é o calor de vaporização.

PRATIQUE

Qual é a variação de entalpia durante o processo no qual 100,0 g de água a 50 °C são resfriados com gelo a –30 °C? (Use os calores específicos e as entalpias para as mudanças de fases dadas em "Como fazer 11.4".)

Resposta: –20,9 kJ – 33,4 kJ – 6,27 kJ = – 60,6 kJ

Resfriar uma substância tem o efeito contrário de aquecê-la. Portanto, se iniciamos com vapor de água e começamos a esfriá-lo, movemo-nos da direita para a esquerda nos eventos mostrados na Figura 11.19. Primeiro abaixamos a temperatura do vapor ($F \longrightarrow E$), daí o condensamos ($E \longrightarrow D$), e assim por diante. Algumas vezes, à medida que removemos calor de um líquido, podemos resfriá-lo temporariamente abaixo do seu ponto de congelamento sem formar um sólido. Esse fenômeno é chamado *super-resfriamento*. O super-resfriamento ocorre quando o calor é removido de um líquido tão rapidamente que as moléculas literalmente não têm tempo de assumir a estrutura ordenada de um sólido. Um líquido super-resfriado é instável; as partículas de sujeira que entram na solução ou uma agitação fraca em geral é suficiente para fazer com que a substância se solidifique rapidamente.

Temperatura e pressão críticas

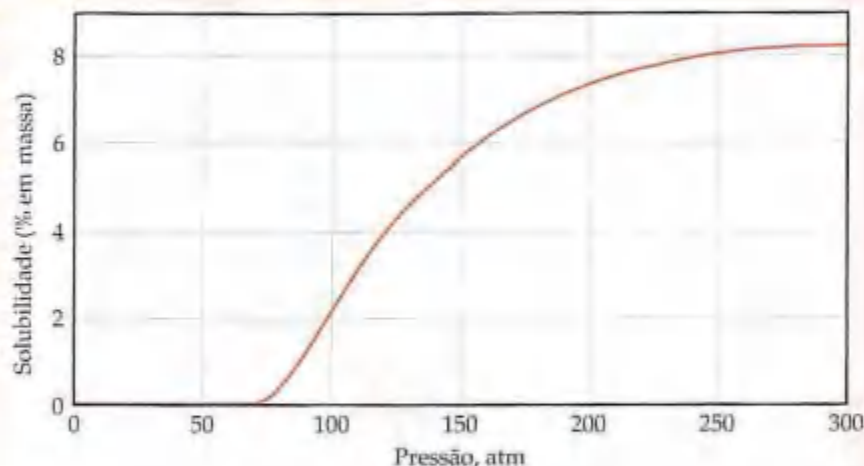
Um gás se liquefaz a determinado ponto quando se aplica pressão a ele. Se aumentarmos a pressão no vapor de água a 55 °C, por exemplo, ele se liquefaz quando a pressão for igual a 118 torr e existir um equilíbrio entre as fases gasosas e líquidas. Se a temperatura é 110 °C, a fase líquida não é formada até que a pressão seja 1.075 torr. A 374 °C a fase líquida se forma apenas a $1{,}655 \times 10^5$ torr (217,7 atm). Acima dessa temperatura, nenhuma quantidade de pressão provocará a formação de fase líquida distinta. Em vez disso, à medida que a pressão aumenta, o gás simplesmente torna-se rapidamente mais comprimido. A temperatura mais alta na qual uma fase líquida distinta pode formar-se é chamada **temperatura crítica**. A **pressão crítica** é a pressão necessária para levar à liquefação a essa temperatura crítica.

As temperaturas e pressões críticas para várias substâncias estão relacionadas na Tabela 11.5. Observe que substâncias apolares de baixa massa molecular têm temperaturas e pressões críticas menores que as polares ou de alta massa molecular. Como já vimos, a transição do estado gasoso para o líquido é determinada pelas forças intermoleculares. Para toda substância gasosa, pode-se atingir uma temperatura na qual as energias de movimento das moléculas são suficientes para romper as forças atrativas que orientam o estado líquido, independentemente de

TABELA 11.5 Temperaturas e pressões críticas de algumas substâncias

Substância	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (atm)
Amônia, NH_3	405,6	111,5
Fosfina, PH_3	324,4	64,5
Argônio, Ar	150,9	48
Dióxido de carbono, CO_2	304,3	73,0
Nitrogênio, N_2	126,1	33,5
Oxigênio, O_2	154,4	49,7
Propano, $CH_3CH_2CH_3$	370,0	42,0
Água, H_2O	647,6	217,7
Sulfeto de hidrogênio, H_2S	373,5	88,9

A química no trabalho Extração por fluido supercrítico

Figura 11.20 A solubilidade do naftaleno ($C_{10}H_8$) em dióxido de carbono supercrítico a 45 °C.

A pressões ordinárias, uma substância acima de sua temperatura crítica comporta-se como um gás ordinário. Entretanto, à medida que a pressão aumenta para várias centenas de atmosferas, seu caráter muda. De modo semelhante ao gás, ela se expande para preencher o limite do recipiente que a contém, mas sua densidade aproxima-se da do líquido. (Por exemplo, a temperatura crítica da água é 647,6 K, e sua pressão crítica é 217,7 atm. A essa temperatura e pressão, a densidade da água é 0,4 g/mL.) Uma substância a temperaturas e pressões mais altas que sua temperatura e pressão críticas é mais bem considerada *fluido supercrítico* em vez de gás.

Como os líquidos, os fluidos supercríticos podem comportar-se como solventes dissolvendo uma enorme variedade de substâncias. Usando *extração por fluidos supercríticos*, os componentes de misturas podem ser separados. O poder de solvente de um fluido supercrítico aumenta à proporção que sua densidade aumenta. Contrariamente, a diminuição da densidade (abaixando a pressão ou aumentando a temperatura) faz com que o fluido supercrítico e o material dissolvido se separem. A Figura 11.20 mostra a solubilidade de um sólido orgânico apolar típico, o naftaleno ($C_{10}H_8$), em dióxido de carbono supercrítico a 45 °C. A solubilidade do naftaleno é praticamente zero abaixo da pressão crítica de 73 atm. Entretanto, a solubilidade aumenta rapidamente com o aumento da pressão (dessa forma aumentando a densidade do fluido supercrítico).

Pela manipulação apropriada da pressão, a extração por fluido supercrítico tem sido usada com sucesso para separar misturas complexas nas indústrias química, alimentícia, farmacêutica e de energia. O dióxido de carbono supercrítico, por exemplo, não prejudica o ambiente porque não existem problemas no rejeito de solventes e não existem resíduos tóxicos resultantes do processo. Além disso, CO_2 supercrítico é barato comparado com outros solventes que não sejam água. Um processo para a remoção da cafeína de grãos de café verdes por extração com CO_2 supercrítico, mostrado no diagrama da Figura 11.21, está em operação comercial há vários anos. A temperatura e pressão apropriadas, CO_2 supercrítico remove a cafeína dos grãos pela dissolução, mas deixa os componentes do sabor e do aroma, produzindo café descafeinado. Outras aplicações da extração por CO_2 supercrítico incluem a extração de elementos essenciais de sabor do lúpulo para uso em fermentação de bebidas e no isolamento dos componentes do sabor de ervas e temperos. (Veja também Seção 18.7.)

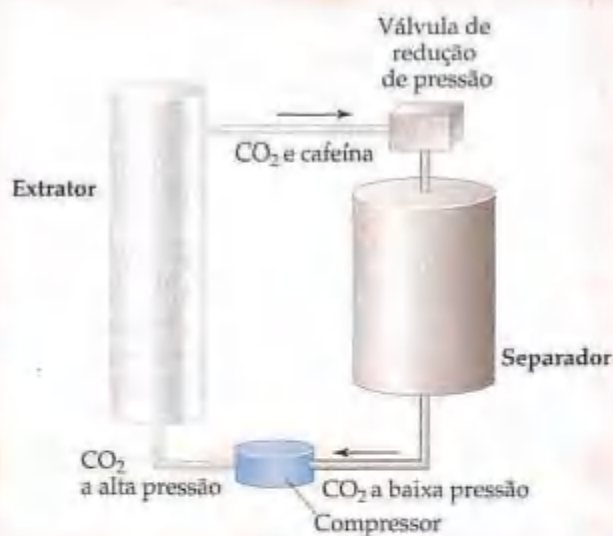



Figura 11.21 Diagrama de processo de extração por fluido supercrítico. O material a ser processado é colocado no extrator. O material desejado dissolve-se em CO_2 supercrítico a alta pressão; a seguir é precipitado no separador quando a pressão de CO_2 for reduzida. O dióxido de carbono é reciclado por compressor com uma quantidade fresca de material no extrator.

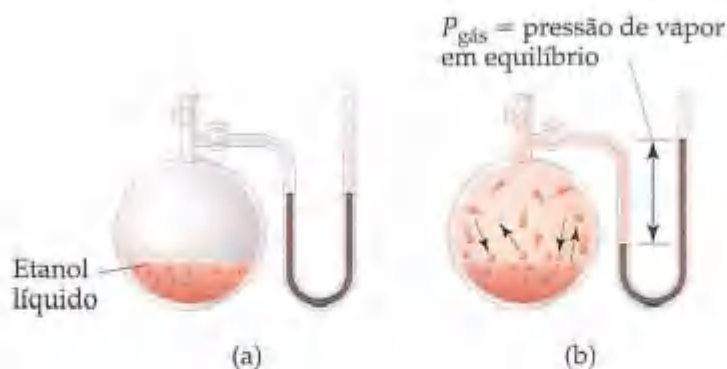



Figura 11.22 Ilustração da pressão de vapor em equilíbrio do etanol líquido. Em (a) supomos que não existem moléculas na fase gasosa; existe uma pressão zero na célula. Em (b) a taxa na qual as moléculas deixam a superfície é igual à taxa na qual as moléculas de gás passam para a fase líquida. Essas taxas iguais produzem uma pressão de vapor estável que não varia desde que a temperatura permaneça constante.

quão perto as moléculas são forçadas a se aproximar pelo aumento da pressão. Observe que a água e a amônia têm temperaturas e pressões críticas excepcionalmente altas. Esses valores são outra conseqüência das forças de ligação de hidrogênio intermoleculares.

As temperaturas e pressões críticas das substâncias são geralmente de considerável importância para engenheiros e outros profissionais que trabalham com gases porque elas fornecem informações sobre as condições sob as quais os gases se liquefazem. Algumas vezes queremos liquefazer um gás; outras vezes queremos evitar que ele se liquefaça. É inútil tentar liquefazer um gás aplicando-lhe pressão se ele estiver acima de sua temperatura crítica. Por exemplo, O_2 tem temperatura crítica de 154,4 K. Ele deve ser resfriado abaixo dessa temperatura antes de poder ser liquefeito por pressão. Em contrapartida, a amônia tem temperatura crítica de 405,6 K. Portanto, ela pode ser liquefeita à temperatura ambiente (aproximadamente 295 K) pela compressão a pressão suficiente.

11.5 Pressão de vapor

As moléculas podem escapar da superfície de um líquido para a fase gasosa pela vaporização ou evaporação. Suponha que realizemos um experimento no qual colocamos uma quantidade de etanol (C_2H_5OH) em um recipiente fechado e evacuado, como mostrado na Figura 11.22. O etanol começará a evaporar rapidamente. Como resultado, a pressão exercida pelo vapor no espaço acima do líquido começará a aumentar. Depois de um curto período, a pressão do vapor atingirá um valor constante, que chamamos **pressão de vapor** da substância.

Explicando a pressão de vapor no nível molecular

As moléculas de um líquido movimentam-se em várias velocidades. A Figura 11.23 mostra a distribuição das energias cinéticas das partículas na superfície de um líquido nas duas temperaturas. As curvas de distribuição são semelhantes às mostradas anteriormente para os gases (figuras 10.18 e 10.19). Em determinado instante, as moléculas na superfície do líquido possuem energia cinética suficiente para vencer as forças atrativas de suas vizinhas e escapar para a fase gasosa. Quanto mais fracas as forças atrativas, maior é o número de moléculas capazes de escapar e maior é a pressão de vapor.

Em certa temperatura, o movimento das moléculas da fase líquida para a fase gasosa ocorre continuamente. Entretanto, conforme o número de moléculas na fase gasosa aumenta, aumenta a probabilidade de uma molécula na fase gasosa chocar-se com a superfície do líquido e ser recapturada pelo líquido, como mostrado na Figura 11.22(b). Eventualmente, a taxa na qual as moléculas retornam para o líquido é exatamente igual à taxa na qual

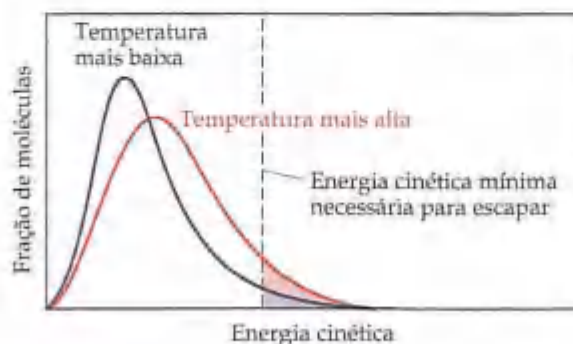



Figura 11.23 Distribuição das energias cinéticas das moléculas superficiais de um líquido hipotético em duas temperaturas. Apenas as moléculas mais rápidas têm energia cinética suficiente para escapar do líquido e entrar no vapor, como mostrado pelas áreas sombreadas. Quanto mais alta a temperatura, maior a fração de moléculas com energia suficiente para escapar.

elas escapam. O número de moléculas na fase gasosa atinge um valor constante e a pressão de vapor nesse estágio torna-se constante.

A condição na qual os dois processos contrários ocorrem simultaneamente a taxas iguais é chamado de **equilíbrio termodinâmico.** Um líquido e seu vapor estão em equilíbrio quando a evaporação e a condensação ocorrem a taxas iguais. Pode parecer que nada está ocorrendo no equilíbrio porque não existe uma variação líquida no sistema. Na realidade, está acontecendo muita coisa; as moléculas passam continuamente do estado líquido para o gasoso, e deste para o estado líquido.

Todos os equilíbrios entre diferentes estados da matéria possuem caráter dinâmico. A pressão de vapor de um líquido é a pressão exercida por seu vapor quando os estados líquido e de vapor estão em equilíbrio dinâmico.

Volatilidade, pressão de vapor e temperatura

Quando a vaporização ocorre em recipiente aberto, como a água ao evaporar de uma tigela, o vapor difunde-se do líquido. Pouco vapor, se houver algum, é recapturado na superfície do líquido. O equilíbrio nunca ocorre e o vapor continua a se formar até que o líquido se evapora e até secar. As substâncias com pressão de vapor alta (como a gasolina) evaporam mais rapidamente que as substâncias com pressão de vapor baixa (como óleo de motor). Os líquidos que evaporam rapidamente são conhecidos como **voláteis.**

ANIMAÇÃO
Pressão de vapor *versus* temperatura

ATIVIDADE
Pressão de vapor em equilíbrio

Água quente evapora mais rapidamente que água fria porque a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura. Vimos esse efeito na Figura 11.23: à medida que a temperatura de um líquido aumenta, as moléculas movimentam-se de forma mais enérgica e uma fração maior pode, em conseqüência, escapar mais rapidamente de suas vizinhas. A Figura 11.24 descreve a variação na pressão de vapor com a temperatura para quatro substâncias comuns que se diferem muito na volatilidade. Observe que a pressão de vapor em todos os casos aumenta de não-linear com o aumento da temperatura.

Pressão de vapor e ponto de ebulição

Um líquido entra em ebulição quando sua pressão de vapor for igual à pressão externa agindo na superfície do líquido. Nesse ponto, bolhas de vapor são capazes de se formar no interior do líquido. A temperatura de ebulição aumenta com o aumento da pressão externa. O ponto de ebulição de um líquido a 1 atm de pressão é chamado **ponto de ebulição normal.** A partir da Figura 11.24 vemos que o ponto de ebulição normal da água é 100 °C.

O ponto de ebulição é importante em vários processos que envolvem aquecimento de líquidos, inclusive na culinária. O tempo necessário para cozinhar os alimentos depende da temperatura. Contanto que a água esteja presente, a temperatura máxima de cozimento dos alimentos é o ponto de ebulição da água. As panelas de pressão funcionam permitindo que o vapor escape apenas quando ele excede uma pressão predeterminada; a pressão sobre a água pode conseqüentemente aumentar acima da pressão atmosférica. O aumento da pressão faz com que a água entre em ebulição a temperatura mais alta, permitindo assim que o alimento fique mais quente e cozinhe mais rapidamente. O efeito da pressão no ponto de ebulição também explica por que leva mais tempo para cozinhar alimentos em locais mais elevados do que no nível do mar. A pressão atmosférica é menor em altitudes maiores, de forma que a água entra em ebulição a temperatura mais baixa.

Figura 11.24 Pressão de vapor de quatro líquidos comuns mostrada como função da temperatura. A temperatura na qual a pressão de vapor é 760 torr é o ponto de ebulição normal de cada líquido.

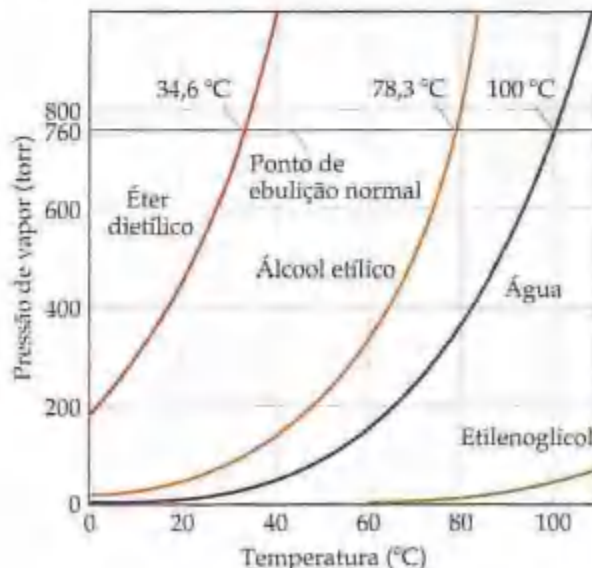
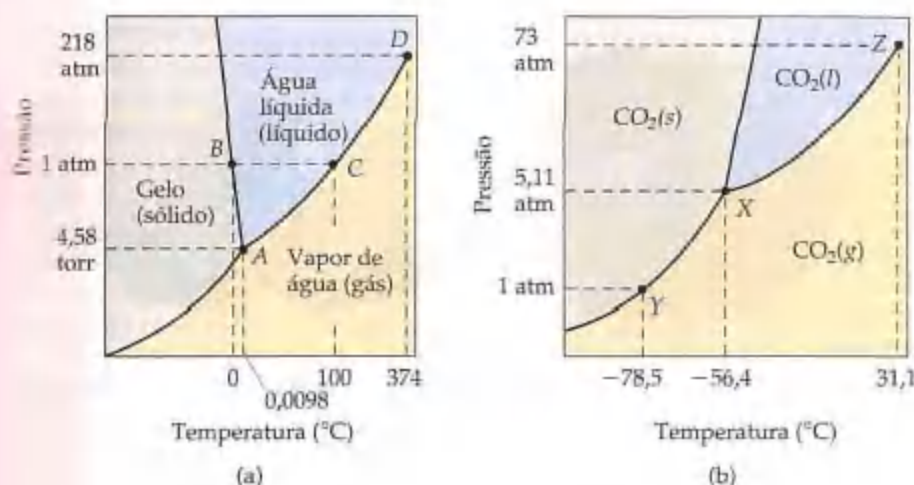



Figura 11.27 Diagrama de fases de (a) H_2O e de (b) CO_2. Os eixos não estão desenhados em escala em nenhum caso. *Em (a), para a água, observe o ponto triplo A* (0,0098 °C, 4,58 torr), o ponto de fusão (ou congelamento) *B* (0 °C, 1 atm), o ponto de ebulição normal *C* (100 °C, 1 atm) e o ponto crítico *D* (374,4 °C, 217,7 atm). Em (b), para o dióxido de carbono, observe o ponto triplo *X* (−56,4 °C, 5,11 atm), o ponto de sublimação normal *Y* (−78,5 °C, 1 atm) e o ponto crítico *Z* (31,1 °C, 73,0 atm).

COMO FAZER 11.6

Referindo-se à Figura 11.28, descreva quaisquer mudanças nas fases presentes quando H_2O é **(a)** mantido a 0 °C enquanto a pressão aumenta daquela do ponto 1 para a do ponto 5 (linha vertical); **(b)** mantida a 1,00 atm enquanto a temperatura aumenta daquela do ponto 6 para a do ponto 9 (linha horizontal).

Solução

Análise: foi pedido para usar o diagrama de fases fornecido para deduzir quais variações de fase podem ocorrer quando se realizam variações específicas de temperatura e pressão.

Planejamento: trace o caminho indicado no diagrama de fases e observe quais as fases e quais as variações de fases que ocorrem.

Resolução: (a) No ponto 1, H_2O existe totalmente como vapor. No ponto 2, existe um equilíbrio vapor–sólido. Acima dessa pressão, no ponto 3, toda H_2O é convertida para um sólido. No ponto 4, parte do sólido funde-se e atinge um equilíbrio entre sólido e líquido. A pressões ainda mais altas, todo o H_2O funde-se, de forma que só a fase líquida fica presente no ponto 5. **(b)** No ponto 6, H_2O existe inteiramente como um sólido. Quando a temperatura atinge o ponto 4, o sólido começa a se fundir e existe um equilíbrio entre as fases sólida e líquida. A temperatura ainda mais alta, no ponto 7, o sólido terá sido totalmente convertido para líquido. Existe equilíbrio líquido–vapor no ponto 8. Ao se aquecer ainda mais até o ponto 9, H_2O é totalmente convertido para a fase de vapor.

Conferência: as fases e as mudanças de fase indicadas são coerentes com o conhecimento das propriedades da água.

PRATIQUE

Usando a Figura 11.27 (b), descreva o que acontece quando as seguintes variações são feitas em uma amostra de CO_2 inicialmente a 1 atm e −60 °C: **(a)** a pressão aumenta para 60 atm a temperatura constante. **(b)** A temperatura aumenta de −60 °C para −20 °C a pressão constante de 60 atm.

Respostas: **(a)** $CO_2(g) \longrightarrow CO_2(s)$; **(b)** $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(l)$

11.7 Estruturas dos sólidos

No restante deste capítulo nos deteremos em como as propriedades dos sólidos se relacionam com suas estruturas e ligações. Os sólidos podem ser cristalinos ou amorfos (não-cristalinos). Em um **sólido cristalino** os átomos, íons ou moléculas estão ordenados em arranjos bem-definidos. Esses sólidos geralmente têm superfícies planas ou faces que fazem ângulos definidos entre si. As pilhas regulares de partículas que produzem essas faces também fazem com que os sólidos tenham formas altamente regulares (Figura 11.29). O quartzo e o diamante são sólidos cristalinos.

Sólido amorfo (das palavras gregas para 'sem forma') é aquele cujas partículas não têm estrutura regular. Eles não possuem faces e formas bem-definidas.

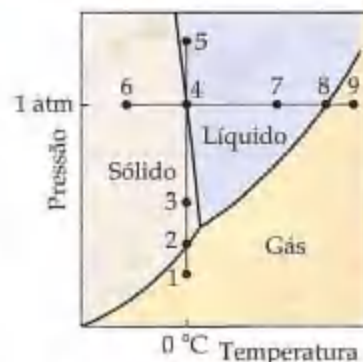



Figura 11.28 Diagrama de fases de H_2O.

Figura 11.29 Os sólidos cristalinos possuem diversas formas e cores: (a) a pirita possui cor de ouro, (b) a fluorita possui cor laranja-violeta, (c) a ametista possui coloração violeta.

Muitos sólidos amorfos são misturas de moléculas que não se encaixam muito bem. A maioria dos outros são compostos de moléculas grandes e complicadas. Sólidos amorfos familiares incluem a borracha e o vidro.

O quartzo (SiO_2) é um sólido cristalino com uma estrutura tridimensional semelhante à mostrada na Figura 11.30(a). Quando o quartzo se funde (aproximadamente 1.600 °C), ele se torna um líquido viscoso e pegajoso. Apesar de a rede silício–oxigênio permanecer praticamente intacta, muitas ligações Si — O são quebradas e a ordem rígida do quartzo é perdida. Se o fundido for rapidamente esfriado, os átomos são incapazes de retornar a um arranjo regular. Como resultado, um sólido amorfo conhecido como *vidro de quartzo* ou *vidro de sílica* é formado (Figura 11.30(b)).

Como as partículas de um sólido amorfo não apresentam uma ordem definida em longas distâncias, as forças intermoleculares variam em intensidade por toda a amostra. Assim, os sólidos amorfos não se fundem a temperaturas específicas. Em vez disso, eles se tornam macios durante uma faixa de temperatura à proporção que as forças intermoleculares de várias intensidades são rompidas. Um sólido cristalino, ao contrário, funde-se a temperatura específica.

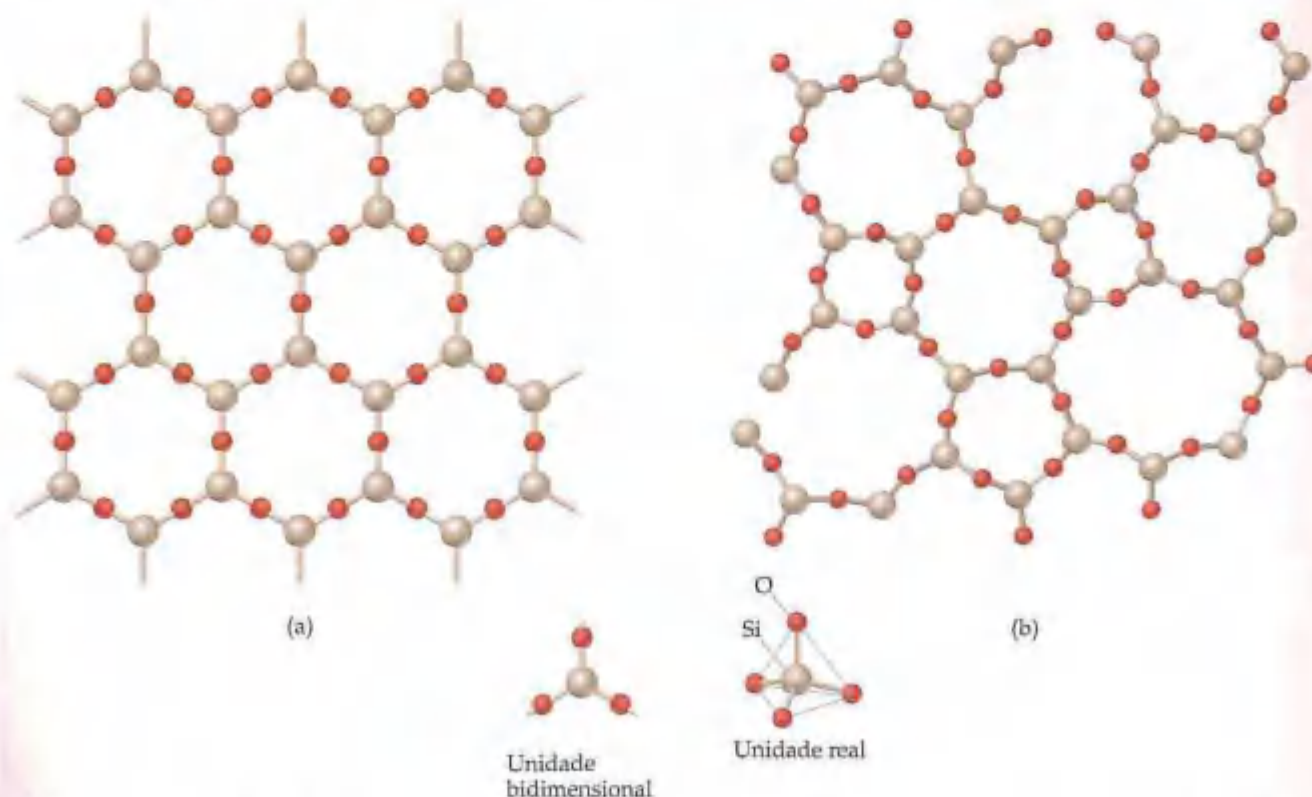



Figura 11.30 Comparações esquemáticas de (a) SiO_2 cristalino (quartzo) e (b) SiO_2 amorfo (vidro de quartzo). As esferas cinzas representam os átomos de silício; as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio. A estrutura é tridimensional, e não plana como aqui ilustrada. A unidade apresentada como blocos fundamentais (um silício e três oxigênios) tem quatro oxigênios, o quarto está saindo do plano do papel e é capaz de ligar-se a outros átomos de silício.

Figura 11.34 Visão de preenchimento de espaço de células unitárias cúbicas. Apenas a parte de cada átomo que pertence à célula unitária é mostrada.

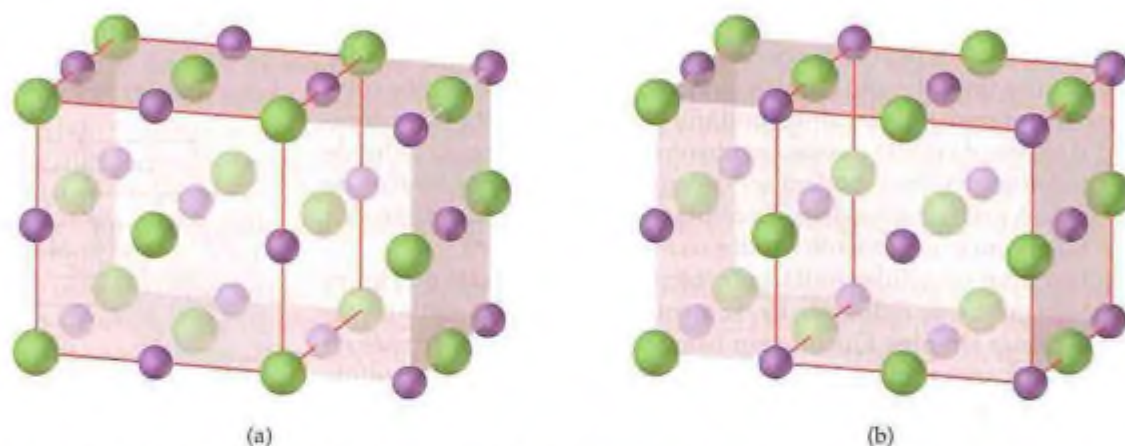
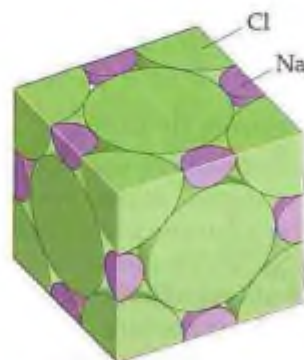



Figura 11.35 Parte da rede cristalina de NaCl, ilustrando duas maneiras de definir sua célula unitária. As esferas roxas representam os íons Na^+, e as esferas verdes, os íons Cl^-. As linhas vermelhas definem a célula unitária. Em (a) os íons Cl^- estão nos vértices da célula unitária. Em (b) os íons Na^+ estão nos vértices da célula unitária. Ambas as escolhas para a célula unitária são aceitáveis; ambas têm o mesmo volume e, nos dois casos, pontos idênticos são arranjados no modelo cúbico de face centrada.

Figura 11.36 Célula unitária de NaCl mostrando os tamanhos relativos dos íons Na^+ (roxos) e dos íons Cl^- (verdes). Apenas partes da maioria dos íons localizam-se nas vizinhanças de uma única célula unitária.

A razão total cátion–ânion de uma célula unitária deve ser a mesma em todo o cristal. Conseqüentemente, na célula unitária de NaCl deve existir um número igual de íons Na^+ e Cl^-. Igualmente, a célula unitária para o $CaCl_2$ teria um Ca^{2+} para cada dois Cl^-, e assim por diante.

COMO FAZER 11.7

Determine o número líquido de íons Na^+ e Cl^- na célula unitária de NaCl (Figura 11.36).

Solução

Análise: devemos somar os vários elementos contribuintes para determinar o número de íons Na^+ e Cl^- na célula unitária.

Planejamento: para encontrar o número total de íons de cada tipo, devemos identificar as diferentes localizações na célula unitária e determinar a fração do íon que se encontra nas vizinhanças da célula unitária.

Resolução: existe um quarto de um Na^+ em cada aresta, um Na^+ inteiro no centro do cubo (pesquise também na Figura 11.35), um oitavo de um Cl^- em cada vértice e metade de um Cl^- em cada face. Portanto, temos o seguinte:

$$Na^+: (\tfrac{1}{4}\ Na^+ \text{ por aresta})\ (12 \text{ arestas}) = 3\ Na^+$$
$$(1\ Na^+ \text{ por centro})\ (1 \text{ centro}) = 1\ Na^+$$
$$Cl^-: (\tfrac{1}{8}\ Cl^- \text{ por vértice})\ (8 \text{ vértices}) = 1\ Cl^-$$
$$(\tfrac{1}{2}\ Cl^- \text{ por face})\ (6 \text{ faces}) = 3\ Cl^-$$

Assim, a célula unitária contém 4 Na^+ e 4 Cl^-.

Conferência: esse resultado está de acordo com a estequiometria do composto: 1 Na^+ para cada Cl^-.

PRATIQUE

O elemento ferro cristaliza na forma chamada α-ferro, que tem célula unitária cúbica de corpo centrado. Quantos átomos de ferro a célula unitária contém?

Resposta: dois.

COMO FAZER 11.8

O arranjo geométrico dos íons nos cristais de LiF é o mesmo que nos cristais de NaCl. A célula unitária tem 4,02 Å de aresta. Calcule a densidade do LiF.

Solução

Análise: pede-se a densidade do LiF a partir do tamanho da célula unitária.

Planejamento: precisamos determinar o número de fórmulas unitárias de LiF na célula unitária. A partir disso, podemos calcular a massa total na célula unitária. Como conhecemos a massa e podemos calcular o volume da célula unitária, podemos também calcular a densidade.

Resolução: o arranjo de íons em LiF é o mesmo que em NaCl; logo, uma célula unitária de LiF conterá quatro íons Li^+ e quatro íons F^- (Como fazer 11.7). A densidade mede a massa por unidade de volume. Portanto, podemos calcular a densidade de LiF a partir da massa contida em uma célula unitária e o volume da célula unitária. A massa contida em uma célula unitária é:

$$4(6{,}94\ u) + 4(19{,}9\ u) = 103{,}8\ u$$

O volume de um cubo com aresta de comprimento a é a^3, logo o volume da célula unitária é $(4{,}02\ \text{Å})^3$. Podemos agora calcular a densidade, convertendo para a unidade comum de g/cm^3:

$$\text{Densidade} = \frac{(103{,}8\ u)}{(4{,}02\ \text{Å})^3}\left(\frac{1\ g}{6{,}02\times10^{23}\ u}\right)\left(\frac{1\ \text{Å}}{10^{-8}\ cm}\right)^3 = 2{,}65 g/cm^3$$

Conferência: esse valor está de acordo com o encontrado por medidas simples de densidade 2,640 g/cm^3 a 20 °C. O tamanho e o conteúdo da célula unitária são, portanto, consistentes com a densidade macroscópica da substância.

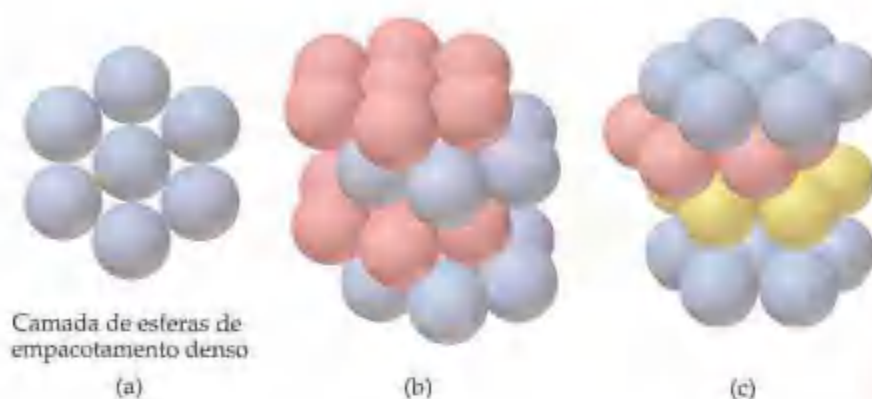
PRATIQUE

A célula unitária de corpo centrado de forma cristalina particular do ferro tem 2,8664 Å em cada lado. Calcule a densidade dessa forma de ferro.

Resposta: 7,8753 g/cm^3

Empacotamento denso de esferas

As estruturas adotadas pelos sólidos cristalinos são as que colocam as partículas em contato mais próximo para maximizar as forças atrativas entre elas. Em muitos casos, as partículas que constituem os sólidos são esféricas ou aproximadamente esféricas. Esse é o caso dos átomos nos sólidos metálicos. É, portanto, instrutivo considerar como as esferas de tamanhos iguais podem empacotar com mais eficiência (isto é, com a quantidade mínima de espaços vazios).

Figura 11.37 (a) Empacotamento denso de uma única camada de esferas de tamanhos idênticos. (b) Na estrutura de empacotamento denso hexagonal os átomos na terceira camada localizam-se diretamente sobre os átomos na primeira camada. A ordem das camadas é ABAB. (c) Na estrutura de empacotamento cúbico os átomos na terceira camada não estão sobre os átomos da primeira camada. Em vez disso, eles estão um pouco recuados e é a quarta camada que se localiza exatamente sobre a primeira. Assim, a ordem das camadas é ABCA.

O arranjo mais eficiente de uma camada de esferas de tamanhos iguais é mostrado na Figura 11.37(a). Cada esfera está rodeada por seis outras na camada. Uma segunda camada de esferas pode ser colocada nas depressões acima da primeira. Uma terceira camada pode ser adicionada acima da segunda com as esferas se acomodando nas depressões da segunda. Entretanto, existem dois tipos de depressões para essa terceira camada e elas resultam em diferentes estruturas, como mostrado na Figura 11.37(b) e (c).

Se as esferas da terceira camada são colocadas alinhadas com as da primeira, como mostrado na Figura 11.37(b), a estrutura é conhecida como **empacotamento denso hexagonal**. A terceira camada repete a primeira, a quarta repete a segunda camada, e assim por diante, fornecendo uma seqüência de camadas que chamamos ABAB.

Entretanto, as esferas da terceira camada podem ser colocadas de forma que elas não se acomodem acima das esferas da primeira. A estrutura resultante, mostrada na Figura 11.37(c), é conhecida como **empacotamento denso cúbico**. Nesse caso, é a quarta camada que repete a primeira e a seqüência de camadas é ABCA. Apesar de não poder ser vista na Figura 11.37(c), a célula unitária da estrutura de empacotamento denso cúbico é a cúbica de face centrada.

Em ambos os casos de estruturas de empacotamento denso, cada esfera tem 12 vizinhos eqüidistantes: seis em um plano, três acima desse plano e três abaixo. Dizemos que cada esfera tem **número de coordenação** 12. O número de coordenação é o número de partículas vizinhas mais próximas de certa partícula em uma estrutura cristalina. Em ambos os tipos de empacotamento denso, 74% do volume total da estrutura é ocupado por esferas; 26% é espaço vazio entre elas. Por comparação, cada esfera na estrutura cúbica de corpo centrado tem um número de coordenação 8 e apenas 68% do espaço é ocupado. Na estrutura cúbica simples, o número de coordenação é 6 e apenas 52% do espaço é ocupado.

Quando esferas de tamanhos diferentes são empacotadas em uma rede, as partículas maiores algumas vezes assumem um dos arranjos de empacotamento denso, com as menores partículas ocupando os buracos entre as esferas maiores. Em Li_2O, por exemplo, os íons óxido assumem uma estrutura de empacotamento denso cúbico e os íons Li^+ menores ocupam as pequenas cavidades que existem entre os íons óxido.

11.8 Ligações nos sólidos

As propriedades físicas dos sólidos cristalinos, como ponto de fusão e dureza, dependem tanto dos arranjos das partículas quanto das forças atrativas entre elas. A Tabela 11.7 classifica os sólidos de acordo com os tipos de forças entre as partículas presentes neles.

Sólidos moleculares

Os **sólidos moleculares** consistem em átomos ou moléculas unidos por forças intermoleculares (forças dipolo–dipolo, forças de dispersão de London e ligações de hidrogênio). Como essas forças são fracas, os sólidos moleculares são macios. Além disso, eles normalmente têm pontos de fusão relativamente baixos (em geral abaixo de 200 °C). Muitas substâncias que são gases ou líquidos à temperatura ambiente formam sólidos moleculares em baixa temperatura. Os exemplos incluem Ar, H_2O e CO_2.

TABELA 11.7 Tipos de sólidos cristalinos

Tipo de sólido	Forma das partículas unitárias	Forças entre as partículas	Propriedades	Exemplos
Molecular	Átomos e moléculas	Forças de dispersão de London, forças dipolo–dipolo, ligações de hidrogênio	Razoavelmente macio, ponto de fusão de baixo a moderado, condução térmica e elétrica ruim	Argônio, Ar; metano, CH_4; sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$; Gelo Seco™, CO_2
Covalente	Átomos ligados em uma rede de ligações covalente	Ligações covalentes	Muito duro, pontos de fusão muito altos, geralmente condutores térmicos e elétricos ruins	Diamante, C; quartzo, SiO_2
Iônico	Íons positivos e negativos	Atrações eletrostáticas	Duros e quebradiços, alto ponto de fusão, pobres condutores térmicos e elétricos	Sais típicos — por exemplo, NaCl, $Ca(NO_3)_2$
Metálico	Átomos	Ligações metálicas	De macios a muito duros, de baixos a altos pontos de fusão, excelentes condutores térmicos e elétricos, maleáveis e dúcteis	Todos os elementos metálicos — por exemplo, Cu, Fe, Al, Pt

As propriedades dos sólidos moleculares dependem não apenas da intensidade das forças que existem entre as moléculas, mas também das habilidades das moléculas em empacotar eficientemente nas três dimensões. O benzeno (C_6H_6), por exemplo, é uma molécula plana altamente simétrica. (Seção 8.6) Ele tem ponto de fusão mais alto que o tolueno, um composto no qual um dos átomos de hidrogênio do benzeno foi substituído por um grupo CH_3 (Figura 11.40). A simetria mais baixa das moléculas de tolueno previne-as de empacotar tão eficientemente quanto as moléculas de benzeno. Como resultado, as forças intermoleculares que dependem de um contato mais próximo não são tão efetivas e o ponto de fusão é mais baixo. Em contraste, o ponto de ebulição do tolueno é mais alto que o do benzeno, indicando que as forças atrativas intermoleculares são maiores no tolueno líquido que no benzeno líquido. Ambos os pontos de fusão e ebulição do fenol, outro benzeno substituído mostrado na Figura 11.40, são mais altos que o do benzeno porque o grupo OH do fenol pode formar ligações de hidrogênio.

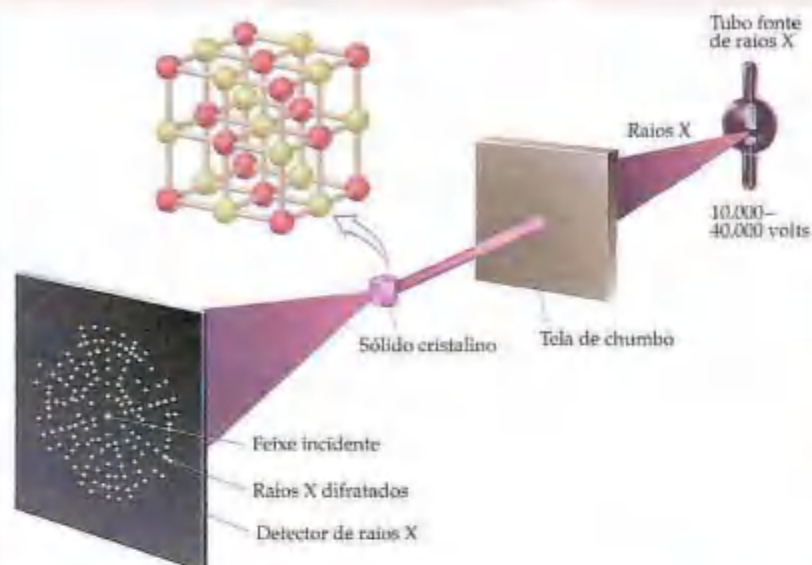
Sólidos covalentes

Os **sólidos covalentes** consistem em átomos unidos em grandes redes ou cadeias por ligações covalentes. Como as ligações covalentes são muito mais fortes que as forças intermoleculares, esses sólidos são muito mais duros e têm pontos de fusão muito mais altos que os sólidos moleculares. O diamante e a grafite, dois alótropos do carbono, são sólidos covalentes. Outros exemplos incluem o quartzo, SiO_2; o carbeto de silício, SiC e o nitrito de boro, BN.

No diamante, cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos de carbono, como mostrado na Figura 11.41(a). Essa rede de ligações simples carbono–carbono fortes interconectadas em três dimensões contribui para a dureza não usual do diamante. Os diamantes de grau industrial são empregados nas lâminas de serras para os mais exigentes trabalhos de corte. O diamante também apresenta um alto ponto de fusão, 3.550 °C.

Na grafite os átomos de carbono estão arranjados em camadas de anéis hexagonais interconectados, como mostrado na Figura 11.41(b). Cada átomo de carbono está ligado a três outros na camada. A distância entre os átomos de carbono adjacentes no plano, 1,42 Å, é muito próxima da distância C — C no benzeno, 1,395 Å. Na realidade, a ligação lembra a do benzeno, com ligações π deslocalizadas estendendo-se por todas as camadas. (Seção 9.6) Os elétrons movimentam-se livremente pelos orbitais deslocalizados, fazendo com que a grafite seja um bom condutor de eletricidade ao longo das camadas. (Se você alguma vez já desmontou uma pilha, sabe que o eletrodo central na pilha é feito de grafite.) As camadas, separadas de 3,41 Å, são mantidas juntas por forças de dispersão fracas. Elas deslizam umas sobre as outras quando são esfregadas, dando à grafite uma aparência de graxa. A grafite é usada como lubrificante e em lápis.

Um olhar mais de perto Difração de raios X por cristais

Figura 11.38 Na cristalografia de raios X, um feixe de raios X é difratado por um cristal. O padrão de difração pode ser gravado como pontos onde os raios X chocam-se com um detector, que grava as posições e as intensidades dos pontos.

Quando ondas de luz passam por uma fenda estreita, elas são desviadas de tal modo que a onda parece espalhar-se. Esse fenômeno físico é chamado *difração*. Quando a luz passa por muitas fendas estreitas igualmente espaçadas (um *retículo de difração*), as ondas desviadas interagem para formar uma série de bandas de luz e bandas escuras, conhecidas como padrão de difração. A difração de luz mais eficiente ocorre quando o comprimento de onda da luz e a largura das fendas são similares em magnitude.

O espaçamento das camadas de átomos em cristais sólidos é geralmente em torno de 2–20 Å. Os comprimentos de onda dos raios X também são nessa faixa. Portanto, um cristal pode servir como uma grade de difração efetiva para os raios X. A difração de raios X resulta da distribuição de raios X por um arranjo regular de átomos, moléculas ou íons. Muito do que sabemos sobre estruturas cristalinas tem sido obtido por estudos de difração de raios X por cristais, uma técnica conhecida como *cristalografia de raios X*. A Figura 11.38 descreve a difração de um feixe de raios X à medida que ele passa através de um cristal. Os raios X difratados eram detectados antigamente por filme fotográfico. Hoje, os cristalógrafos usam um *detector de raios*, um dispositivo semelhante aos usados em câmaras digitais, para capturar e medir as intensidades dos raios difratados. O padrão de difração de pontos no detector na Figura 11.38 depende do arranjo particular dos átomos no cristal. Assim, diferentes tipos de cristais dão origem a diferentes padrões de difração. Em 1913, os cientistas ingleses William e Lawrence Bragg (pai e filho) determinaram pela primeira vez como o espaçamento das camadas nos cristais leva a diferentes padrões de difração de raios X. Medindo as intensidades dos feixes difratados e dos ângulos nos quais eles são difratados, é possível inferir de frente para trás a estrutura que deve ter dado origem ao padrão. Um dos mais famosos padrões de difração de raios X é aquele para os cristais de material genético de DNA (Figura 11.39), obtido pela primeira vez no início dos anos 50. Trabalhando a partir de fotografias como essa, Francis Crick, Rosalind Franklin, James Watson e Maurice Wilkins determinaram a estrutura de dupla hélice do DNA, uma das mais importantes descobertas na biologia molecular.

Hoje a cristalografia de raios X é usada extensivamente para determinar as estruturas de moléculas em cristais. Os instrumentos usados para medir a difração de raios X, conhecidos como *difratômetros de raios X*, são agora controlados por computador, fazendo a coleta de dados de difração de maneira altamente automatizada. O padrão de difração de um cristal pode ser determinado com muita exatidão e rapidez (algumas vezes em questão de horas) mesmo que milhares de difrações sejam medidas. Os programas de computador são, então, usados para analisar os dados de difração e determinar o arranjo e a estrutura das moléculas no cristal.

Figura 11.39 Fotografia de difração de raios X de uma forma cristalina do DNA, tirada no início dos anos 50. A partir do padrão de pontos escuros, a forma de dupla hélice da molécula de DNA foi deduzida.

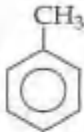
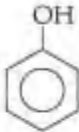



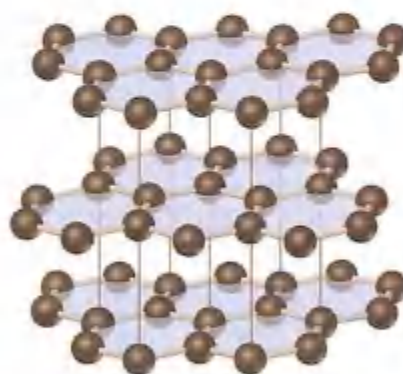
Figura 11.40 Comparação dos pontos de fusão e ebulição do benzeno, tolueno e fenol.

(a) Diamante (b) Grafite

Figura 11.41 Estruturas (a) do diamante e (b) da grafite. A cor azul em (b) é adicionada para enfatizar que as camadas de carbono são planas.

Sólidos iônicos

Os **sólidos iônicos** consistem em íons mantidos juntos por ligações iônicas. (Seção 8.2) A força de uma ligação iônica depende muito das cargas dos íons. Portanto, NaCl, no qual os íons têm cargas 1+ e 1–, tem um ponto de fusão de 801 °C, enquanto MgO, no qual as cargas são 2+ e 2–, funde-se a 2.852 °C.

As estruturas de sólidos iônicos simples podem ser classificadas como alguns poucos tipos básicos. A estrutura de NaCl é um exemplo representativo de um tipo. Outros compostos que possuem a mesma estrutura incluem LiF, KCl, AgCl e CaO. Três outros tipos comuns de estruturas cristalinas são mostrados na Figura 11.42.

A estrutura adotada por um sólido iônico depende grandemente das cargas e dos tamanhos relativos dos íons. Na estrutura de NaCl, por exemplo, os íons Na^+ têm número de coordenação 6 porque cada íon Na^+ está rodeado por seis íons Cl^- na vizinhança mais próxima. Na estrutura de CsCl (Figura 11.42(a)), por comparação, os íons Cl^- adotam um arranjo cúbico simples com cada íon Cs^+ rodeado por oito íons Cl^-. O aumento no número de coordenação à medida que o íon do metal alcalino muda de Na^+ para Cs^+ é uma conseqüência do maior tamanho de Cs^+ se comparado com o de Na^+.

Na estrutura da blenda de zinco (ZnS) (Figura 11.42(b)), os íons S^{2-} adotam um arranjo cúbico de face centrada, com os íons Zn^{2+} menores arranjados de forma que cada um deles esteja rodeado tetraedricamente por quatro íons S^{2-} (compare com a Figura 11.33). O CuCl também adota essa estrutura.

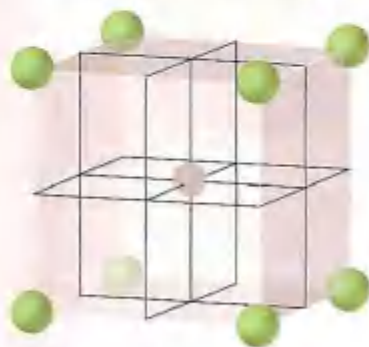
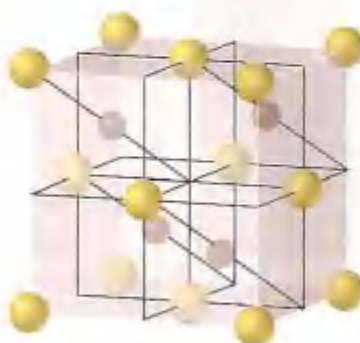
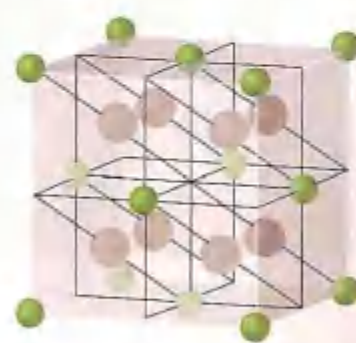
Na estrutura da fluorita (CaF_2) (Figura 11.42(c)), os íons Ca^{2+} são mostrados em arranjo cúbico de face centrada. Como exigido pela fórmula química da substância, existem duas vezes mais íons F^- (cinza) na célula unitária que íons Ca^{2+}. Outros compostos que têm a estrutura da fluorita incluem $BaCl_2$ e PbF_2.

(a) CsCl (b) ZnS (c) CaF_2

Figura 11.42 Células unitárias de alguns tipos comuns de estruturas cristalinas encontradas para os sólidos iônicos: (a) CsCl; (b) ZnS (blenda de zinco); (c) CaF_2 (fluorita).

Um olhar mais de perto Buckybola

Até a metade da década de 80 pensava-se que o carbono sólido puro existisse em duas formas: diamante e grafite, que são sólidos covalentes. Em 1985, um grupo de pesquisadores liderados por Richard Smalley e Robert Curl da Universidade de Rice, em Houston, e Harry Kroto da Universidade de Sussex, na Inglaterra, fizeram uma descoberta surpreendente. Eles vaporizaram uma amostra de grafite com um pulso intenso de luz laser e usaram um jato de gás hélio para carregar o carbono vaporizado para dentro de um espectrômetro de massa (veja o quadro "Um olhar mais atento", da Seção 2.4). O espectro de massa mostrou picos correspondendo a aglomerados de átomos de carbono com um pico particularmente forte correspondendo a moléculas compostas de 60 átomos de carbono, C_{60}.

Como o aglomerado de C_{60} era formado de maneira tão perfeita, o grupo propôs uma forma radicalmente diferente de carbono, a saber, moléculas de C_{60} que eram aproximadamente esféricas na forma. Eles propuseram que os átomos de carbono de C_{60} formam uma 'bola' com 32 faces, das quais 12 são pentágonos e 20 são hexágonos (Figura 11.43), exatamente como uma bola de futebol. A forma dessa molécula é similar ao domo geodésico inventado pelo engenheiro e filósofo norte-americano R. Buckminster Fuller, de forma que C_{60} foi caprichosamente chamado 'buckminsterfulereno' ou 'buckybola' abreviadamente. Desde a descoberta de C_{60}, outras moléculas relacionadas de átomos de carbono têm sido descobertas. Elas são agora conhecidas como fulerenos.

Quantidades apreciáveis de buckybola podem ser preparadas por evaporação elétrica de grafite em uma atmosfera de gás hélio. Aproximadamente 14% da fuligem resultante consiste em C_{60} e uma molécula relacionada, C_{70}, que tem uma estrutura mais alongada. Os gases ricos em carbono dos quais C_{60} e C_{70} condensam também contêm outros fulerenos, a maioria com mais átomos de carbono como C_{76} e C_{84}. O menor fulereno possível, C_{20}, foi detectado pela primeira vez em 2000. Essa pequena molécula em forma de bola é mais reativa que os fulerenos maiores.

Uma vez que os fulerenos são compostos de moléculas individuais, eles se dissolvem em vários solventes orgânicos, enquanto o diamante ou a grafite não se dissolvem (Figura 11.44). Essa solubilidade permite que os fulerenos sejam separados de outros componentes da fuligem e até mesmo uns dos outros. Ela permite também o estudo de suas reações em solução. O estudo dessas substâncias levou à descoberta de uma química muito interessante. Por exemplo, é possível colocar um átomo metálico dentro de uma buckybola, gerando uma molécula na qual um átomo metálico está completamente circundado pela esfera de carbono. As moléculas de C_{60} também reagem com o potássio para fornecer K_3C_{60}, que contém uma rede cúbica de face centrada de buckybolas com íons K^+ nas cavidades entre elas. Esse composto é um supercondutor a 18 K (Seção 12.5), sugerindo a possibilidade de que outros fulerenos também possam ter propriedades elétricas, magnéticas ou óticas interessantes. Por suas descoberta e trabalho pioneiro com os fulerenos, os professores Smalley, Curl e Kroto ganharam o Prêmio Nobel em Química de 1996.

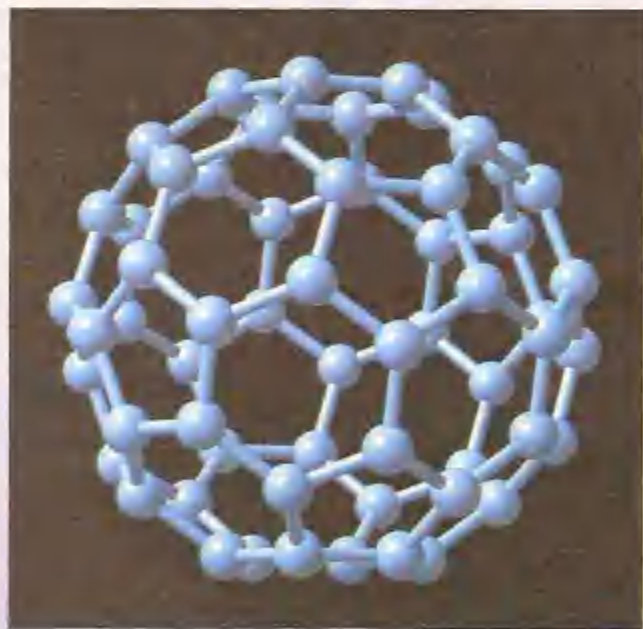



Figura 11.43 A molécula buckminsterfulereno, C_{60}, tem estrutura altamente simétrica na qual 60 átomos de carbono localizam-se nos vértices do icosaedro truncado – a mesma geometria de uma bola de futebol.

Figura 11.44 Diferentemente do diamante e da grafite, as novas formas moleculares do carbono podem ser dissolvidas em solventes orgânicos. A solução à esquerda (laranja) é uma solução de C_{70} em *n*-hexano, que é um líquido incolor. A solução à direita (magenta) é uma solução de buckybola, C_{60}, em *n*-hexano.

Sólidos metálicos

Os **sólidos metálicos** consistem inteiramente em átomos metálicos. Os sólidos metálicos geralmente têm estruturas de empacotamento denso hexagonal, de empacotamento denso cúbico (cúbico de face centrada) ou cúbica de corpo centrado. Portanto, cada átomo normalmente tem 8 ou 12 átomos adjacentes.

A ligação nos metais é muito forte para estar relacionada às forças de dispersão de London e, além disso, não existem elétrons de valência suficientes para ligações covalentes ordinárias entre os átomos. A ligação deve-se aos elétrons de valência deslocalizados por todo o sólido. Na realidade, podemos visualizar o metal como uma rede de íons positivos imersos em um mar de elétrons de valência deslocalizados, como mostrado na Figura 11.45.

Os metais variam bastante na intensidade de suas ligações, como mostrado por suas grandes faixas de propriedades físicas como dureza e ponto de fusão. Entretanto, em geral a força da ligação aumenta à medida que o número de elétrons disponíveis para a ligação aumenta. Assim, o sódio, que tem apenas um elétron de valência por átomo, funde-se a 97,5 °C, enquanto o cromo, com seis elétrons além do cerne de gás nobre, funde-se a 1.890 °C. A mobilidade dos elétrons explica por que os metais são bons condutores de calor e eletricidade. A ligação e as propriedades dos metais serão examinadas mais detalhadamente no Capítulo 23.

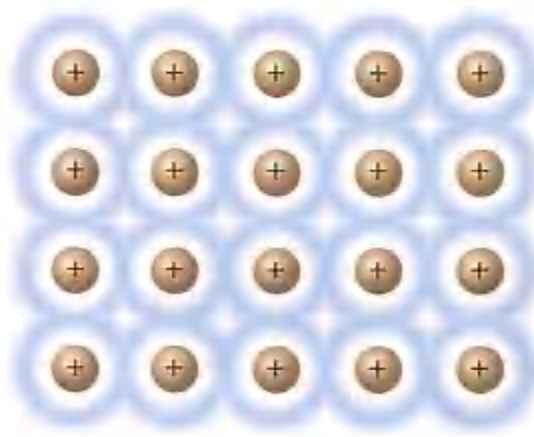
COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

A substância CS_2 tem ponto de fusão de –110,8 °C e ponto de ebulição de 46,3 °C. A densidade a 20 °C é 1,26 g/cm^3. É altamente inflamável. **(a)** Qual o nome desse composto? **(b)** Se você fosse olhar as propriedades dessa substância em um manual de química do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, você procuraria sobre as propriedades físicas de compostos inorgânicos ou orgânicos? Justifique sua resposta. **(c)** Como você classificaria $CS_2(s)$ em relação ao tipo de sólido cristalino? **(d)** Escreva a equação balanceada para a combustão desse composto no ar. (Você terá de decidir sobre os mais prováveis produtos de oxidação.) **(e)** As temperatura e pressão críticas para o CS_2 são 552 K e 78 atm, respectivamente. Compare esses valores com aqueles para CO_2 (Tabela 11.5) e discuta as possíveis origens das diferenças. **(f)** Você esperaria que a densidade de CS_2 a 40 °C fosse maior ou menor que a densidade a 20 °C? A que se devem essas diferenças?

Solução **(a)** O composto é chamado dissulfeto de carbono, em analogia com o nome de outros compostos moleculares binários. (Seção 2.8) **(b)** A substância estará relacionada como um composto inorgânico. Ela não contém ligações carbono–carbono, nem ligações C — H, que são as características estruturais comuns de compostos orgânicos. **(c)** Como $CS_2(s)$ consiste em moléculas individuais de CS_2, ele seria um sólido molecular no esquema de classificação da Tabela 11.7. **(d)** Os produtos mais prováveis da combustão serão CO_2 e SO_2. (Seções 3.2 e 7.6) Sob algumas condições, SO_3 poderia ser formado, mas isso seria o resultado menos provável. Portanto, temos a seguinte equação para a combustão:

$$CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g)$$

(e) As temperatura e pressão críticas de CS_2 (552 K e 78 atm) são ambas mais altas que as dadas para CO_2 na Tabela 11.5 (304 K e 73 atm). A diferença nas temperaturas críticas é especialmente notável. Os valores mais altos para CS_2 originam-se das maiores atrações de dispersão de London entre as moléculas de CS_2 comparadas com CO_2. Essas maiores atrações devem-se ao maior tamanho do átomo de enxofre comparado com oxigênio e, conseqüentemente, sua maior polarizabilidade. **(f)** A densidade seria mais baixa a temperatura mais alta. A densidade diminui com o aumento da temperatura porque as moléculas possuem energias cinéticas mais altas. Seus movimentos mais energéticos resultam em maior espaçamento médio por moléculas, o que se traduz em densidades mais baixas.

Figura 11.45 Uma seção transversal de um metal. Cada esfera representa o núcleo e os elétrons de cerne de um átomo metálico. A vizinhança branca representa o mar de elétrons móveis que unem os átomos.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 11.1 As substâncias que são gases ou líquidos à temperatura ambiente são geralmente compostas de moléculas. Nos gases as forças atrativas intermoleculares são desprezíveis se comparadas às energias cinéticas das moléculas; portanto, as moléculas estão muito separadas e sofrem movimento caótico constante. Nos líquidos as **forças intermoleculares** são fortes o suficiente para manter as moléculas próximas, todavia as moléculas estão livres para se moverem umas em relação às outras. Nos sólidos as forças atrativas entre as partículas são fortes o suficiente para restringir o movimento molecular e forçar as partículas a ocupar posições específicas em um arranjo tridimensional.

Seção 11.2 Esses tipos de forças intermoleculares existem entre moléculas neutras: **forças dipolo–dipolo**, **forças de dispersão de London** e **ligação de hidrogênio**. As **forças íon–dipolo** são importantes nas soluções. As forças de dispersão de London atuam entre moléculas. As intensidades relativas das forças dipolo-dipolo e de dispersão dependem da polaridade, da **polarizabilidade**, do tamanho e da forma espacial da molécula. As forças dipolo-dipolo aumentam em intensidade com o aumento da massa molecular, apesar de a forma molecular também ser um fator importante. As ligações de hidrogênio ocorrem em compostos contendo ligações O — H, N — H e F — H. As ligações de hidrogênio são geralmente mais fortes que as forças dipolo–dipolo ou forças de dispersão.

Seção 11.3 Quanto mais forte as forças intermoleculares, maior a **viscosidade**, ou resistência ao fluxo, de um líquido. A tensão superficial de um líquido também aumenta à medida que as forças intermoleculares aumentam em intensidade. A **tensão superficial** é uma medida da tendência de um líquido em manter uma área superficial mínima. A adesão de um líquido às paredes de um tubo estreito e a coesão do líquido explicam a **ação capilar** e a formação de meniscos em sua superfície.

Seção 11.4 Uma substância pode existir em mais de um estado de matéria, ou fase. As **mudanças de fase** são transformações de uma fase para outra. As passagens de um sólido para líquido (fusão), de sólido para gás (sublimação) e de líquido para gás (vaporização) são todos processos endotérmicos. Portanto, o **calor de fusão**, o calor de sublimação e o **calor de vaporização** são todos grandezas positivas. Os processos inversos são exotérmicos. Um gás não pode ser liquefeito por aplicação de pressão se a temperatura está acima da **temperatura crítica**. A pressão necessária para liquefazer um gás a temperatura crítica é chamada **pressão crítica**.

Seção 11.5 A **pressão de vapor** de um líquido indica a tendência de ele evaporar. A pressão de vapor é a pressão parcial do vapor quando ele está no **equilíbrio dinâmico** com o líquido. No equilíbrio, a taxa de transferência das moléculas do líquido para o vapor é igual à taxa de transferência do vapor para o líquido. Quanto mais alta a pressão de vapor de um líquido, mais rapidamente ele evapora e mais **volátil** ele é. A pressão de vapor aumenta de maneira não-linear em relação à temperatura. A ebulição ocorre quando a pressão de vapor *é igual à pressão externa*. O **ponto de ebulição normal** é a temperatura na qual a pressão de vapor é igual a 1 atm.

Seção 11.6 Os equilíbrios entre as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância como função da temperatura e pressão são apresentados em um **diagrama de fases**. Os equilíbrios entre quaisquer duas fases são indicados por uma linha. A linha através do ponto de fusão em geral sobe ligeiramente para a direita conforme a pressão aumenta, porque geralmente o sólido é mais denso que o líquido. O ponto de fusão a 1 atm é o **ponto de fusão normal**. O ponto no diagrama no qual todas as três fases coexistem no equilíbrio é chamado **ponto triplo**.

Seção 11.7 Em um **sólido cristalino**, as partículas estão arranjadas em um padrão repetitivo regular. Um **sólido amorfo** é aquele cujas partículas não mostram tal ordem. As características estruturais principais de um sólido cristalino podem ser representadas pela respectiva **célula unitária**, a menor parte do cristal que pode, por simples deslocamento, reproduzir a estrutura tridimensional. As estruturas tridimensionais de um cristal podem também ser representadas por sua **rede cristalina**. Os pontos em uma rede cristalina representam posições na estrutura onde existem ambientes idênticos. As células unitárias mais simples são as cúbicas. Existem três tipos de células unitárias cúbicas: **simples, de corpo centrado** e **de face centrada**.

Muitos sólidos têm estrutura de empacotamento denso na qual as partículas esféricas estão arranjadas de forma a deixar a menor quantidade de espaço vazio. Duas formas de empacotamento intimamente relacionadas, **empacotamento denso cúbico** e **empacotamento denso hexagonal**, são possíveis. Em ambas, cada esfera tem um **número de coordenação** 12.

Seção 11.8 As propriedades dos sólidos dependem tanto do arranjo das partículas quanto das forças atrativas entre elas. Os **sólidos moleculares**, que consistem em átomos ou moléculas mantidos juntos por forças intermoleculares, são macios e têm baixos pontos de fusão. Os **sólidos covalentes**, que consistem em átomos mantidos juntos por ligações covalentes que se estendem por todo o sólido, são duros e têm altos pontos de fusão. Os **sólidos iônicos** são duros e quebradiços e têm altos pontos de fusão. Os **sólidos metálicos**, que consistem em cátions metálicos mantidos juntos por um 'mar' de elétrons, exibem larga faixa de propriedades.

Exercícios

Teoria cinética molecular

11.1 Liste os três estados da matéria em ordem de **(a)** aumento da desordem molecular e **(b)** aumento das atrações intermoleculares.

11.2 Liste algumas propriedades de líquidos e sólidos que refletem a diferença no grau de ordem nos dois estados.

11.3 Para certa substância, as densidades das fases líquida e sólida são normalmente muito similares e muito diferentes da densidade do gás. Explique.

11.4 O ácido benzóico, C_6H_5COOH, funde-se a 122 °C. A densidade no estado líquido a 130 °C é de 1,08 g/cm^3. A densidade do ácido benzóico sólido a 15 °C é de 1,266 g/cm^3. **(a)** Em qual estado a distância média entre as moléculas é maior? **(b)** Explique a diferença relativa a densidade das duas temperaturas em termos da teoria cinética molecular.

11.5 Por que o aumento de temperatura faz com que uma substância mude sucessivamente de um sólido para um líquido e deste para um gás?

11.6 **(a)** Explique porque a compressão de um gás a temperatura constante pode fazer com que ele se liquefaça. **(b)** Por que as formas líquida e sólida de uma substância são chamadas *fases condensadas*?

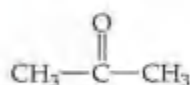
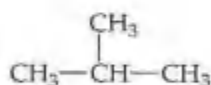
Forças intermoleculares

11.7 Qual tipo de força atrativa intermolecular atua entre **(a)** todas as moléculas; **(b)** moléculas polares; **(c)** o átomo de hidrogênio de uma ligação polar e um átomo vizinho pequeno e eletronegativo?

11.8 Que tipo(s) de força(s) intermolecular(es) é(são) comuns para **(a)** Xe e o metanol (CH_3OH); **(b)** CH_3OH e a acetonitrila (CH_3CN); **(c)** NH_3 e HF?

11.9 Descreva as forças intermoleculares que devem ser rompidas para se converter cada um dos itens seguintes de um líquido para um gás: **(a)** Br_2; **(b)** CH_3OH; **(c)** H_2S.

11.10 Que tipo de força intermolecular explica as seguintes diferenças em cada caso: **(a)** CH_3OH entra em ebulição a 65 °C, CH_3SH entra em ebulição a 6 °C; **(b)**: Xe é líquido a pressão atmosférica e 120 K, enquanto Ar é um gás; **(c)** Kr, peso atômico 84, entra em ebulição a 120,9 K, enquanto Cl_2, massa molecular aproximada de 71, entra em ebulição a 238 K; **(d)** a acetona entra em ebulição a 56 °C, enquanto o 2-metilpropano entra em ebulição a −12 °C?

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad\qquad CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

Acetona — 2-metilpropano

1.11 **(a)** O que significa o termo polarizabilidade? **(b)** Qual dos seguintes átomos é mais polarizável: O, S, Se ou Te? Explique. **(c)** Coloque as seguintes moléculas em ordem crescente de polarizabilidade: $GeCl_4$, CH_4, $SiCl_4$ e $GeBr_4$. **(d)** Determine a ordem dos pontos de ebulição das substâncias do item (c).

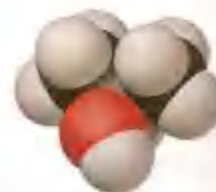
11.12 **(a)** Por que a intensidade das forças de dispersão aumenta com o aumento da polarizabilidade? **(b)** Calcule o aumento constante no ponto de ebulição dos gases nobres com o aumento da massa atômico (Tabela 11.3). **(c)** Qual regra geral do polegar se aplica à relação entre as forças de dispersão e a massa molecular? **(d)** Comente se a seguinte afirmativa é correta: "Com todos os outros fatores sendo os mesmos, as forças de dispersão entre moléculas aumentam com o número de elétrons nas moléculas".

11.13 Qual membro dos seguintes pares tem as maiores forças de dispersão de London? **(a)** H_2O ou H_2S; **(b)** CO_2 ou CO; **(c)** CH_4 ou CCl_4.

11.14 Qual membro dos seguintes pares tem as forças de dispersão intermoleculares mais fortes: **(a)** Br_2 ou O_2; **(b)** CH_3CH_2SH ou $CH_3CH_2CH_2SH$; **(c)** $CH_3CH_2CH_2Cl$ ou $(CH_3)_2CHCl$?

11.15 O butano e o 2-metilpropano, cujos modelos de preenchimento de espaço são mostrados, são apolares e têm a mesma fórmula molecular; no entanto, o butano tem um ponto de ebulição mais alto (−0,5 °C comparado a −11,7 °C). Explique.

(a) Butano (b) 2-metilpropano

11.16 O álcool propílico ($CH_3CH_2CH_2OH$) e o álcool isopropílico [$(CH_3)_2CHOH$], cujos modelos de preenchimento de espaço são mostrados, têm pontos de ebulição de 97,2 °C e 82,5 °C, respectivamente. Explique por que o ponto de ebulição do álcool propílico é mais alto apesar de ambos terem a forma molecular C_3H_8O?

(a) Álcool propílico (b) Álcool isopropílico

11.17 Quais das seguintes moléculas podem formar ligações de hidrogênio com outras moléculas do mesmo tipo: CH_3F, CH_3NH_2, CH_3OH, CH_3Br?

11.18 O etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$), a principal substância em anticongelantes, tem ponto de ebulição normal de 199 °C. Em contrapartida, o álcool etílico (CH_3CH_2OH) entra em ebulição 78 °C a pressão atmosférica. O éter dimetílico etilenoglicol ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$) tem ponto de ebulição normal de 83 °C, e o éter etil-metil ($CH_3CH_2OCH_3$) tem ponto de ebulição normal de 11 °C. **(a)** Explique por que a substituição de um hidrogênio no oxigênio por CH_3 geralmente resulta em um ponto de ebulição mais baixo. **(b)** Quais são os fatores mais importantes responsáveis pela diferença nos pontos de ebulição dos dois éteres?

11.19 Racionalize a diferença em pontos de ebulição entre os membros dos seguintes pares de substâncias: (a) HF (20 °C) e HCl (−85 °C); **(b)** $CHCl_3$ (61 °C) e $CHBr_3$ (150 °C); **(c)** Br_2 (59 °C) e ICl (97 °C).

11.20 Identifique os tipos de forças intermoleculares presentes em cada uma das seguintes substâncias e selecione a substância em cada par que tem o ponto de ebulição mais alto: **(a)** C_6H_{14} ou C_8H_{18}; **(b)** C_3H_8 ou CH_3OCH_3; **(c)** HOOH ou HSSH; **(d)** NH_2NH_2 ou CH_3CH_3.

11.21 Cite três propriedades da água que possam ser atribuídas à existência de ligação de hidrogênio.

11.22 A seguinte citação sobre a amônia (NH_3) é de um livro texto de química inorgânica: "Estima-se que 26% das ligações de hidrogênio em NH_3 quebram-se na fusão, 7%, no aquecimento do ponto de fusão para o ponto de ebulição, e os 67% finais, na passagem da fase gasosa no ponto de ebulição". Do ponto de vista da teoria cinética molecular, explique **(a)** por que há diminuição nas energias das ligações de hidrogênio durante a fusão e **(b)** por que a maior parte da perda da ligação de hidrogênio ocorre na transição do estado líquido para o estado de vapor.

Viscosidade e tensão superficial

11.23 **(a)** De que modo a viscosidade e a tensão superficial dos líquidos mudam à medida que as forças intermoleculares tornam-se mais intensas? **(b)** Como a viscosidade e a tensão superficial de líquidos variam com o aumento da temperatura? Calcule essas tendências.

11.24 **(a)** Aponte as diferenças entre forças adesivas e forças coesivas. **(b)** A viscosidade e a tensão superficial refletem as forças de atração coesivas ou adesivas? **(c)** Explique a causa para a formação de um menisco em U quando a água está em um tubo de vidro. **(d)** Como a capacidade de as toalhas de papel absorverem água está relacionada com a ação capilar?

11.25 Explique as seguintes observações: **(a)** a tensão superficial de $CHBr_3$ é maior que a da $CHCl_3$. **(b)** Com o aumento da temperatura, o óleo flui mais rapidamente por um tubo estreito. **(c)** As gotas de chuva que se ajuntam em um capô encerado de um automóvel têm forma aproximadamente esférica.

11.26 A hidrazina (NH_2NH_2), o peróxido de hidrogênio (HOOH) e a água (H_2O) têm todos tensões superficiais excepcionalmente altas em comparação às outras substâncias de massas moleculares comparáveis. **(a)** Desenhe as estruturas de Lewis para esses três compostos. **(b)** Qual propriedade estrutural essas substâncias têm em comum, e de que forma isso pode contribuir para as altas tensões superficiais?

Mudanças de estado

11.27 Nomeie todas as possíveis mudanças de fase que podem ocorrer entre diferentes estados da matéria. Quais são exotérmicas e quais são endotérmicas?

11.28 Nomeie a mudança de fase em cada uma das seguintes situações e indique se ela é exotérmica ou endotérmica: **(a)** o vapor de bromo passa a bromo líquido ao ser resfriado. **(b)** Os cristais de iodo desaparecem de um prato de evaporação ao serem deixados em uma capela. **(c)** O álcool de massagem em um recipiente aberto desaparece vagarosamente. **(d)** A lava derretida de um vulcão torna-se uma rocha sólida.

11.29 Explique por que o calor de fusão de qualquer substância é geralmente mais baixo que o calor de vaporização.

11.30 O cloreto de etila (C_2H_5Cl) entra em ebulição a 12 °C. Quando o C_2H_5Cl líquido sob pressão é borrifado em uma superfície ao ar à temperatura ambiente, a superfície resfria-se consideravelmente. **(a)** O que essa observação nos diz sobre a quantidade de entalpia do $C_2H_5Cl(g)$ quando comparado com $C_2H_5Cl(l)$? **(b)** Em termos de teoria cinética molecular, qual é a origem dessa diferença?

11.31 Por muitos anos a água potável tem sido resfriada em climas quentes pela evaporação em superfícies de sacos de aniagem ou de potes de barro poroso. Quantos gramas de água podem ser resfriados de 35 °C para 22 °C por evaporação de 50 g de água? (O calor de vaporização da água nessa faixa de temperatura é de 2,4 kJ/g. O calor específico da água é de 4,18 J/g K.)

11.32 Compostos como CCl_2F_2 são conhecidos como clorofluorocarbonos, ou CFCs. Esses compostos já foram muito utilizados como refrigerantes, mas agora estão sendo substituídos por compostos que se acredita serem menos prejudiciais ao meio ambiente. O calor de vaporização de CCl_2F_2 é de 289 J/g. Quanto de massa dessa substância deve ser evaporada para se congelar 100 g de água inicialmente a 18 °C? (O calor de fusão da água é 334 J/g; o calor específico da água é 4,18 J/g K.)

11.33 O etanol (C_2H_5OH) funde-se a –114 °C e entra em ebulição a 78 °C. A entalpia de fusão do etanol é 5,02 kJ/mol, e sua entalpia de vaporização é 38,56 kJ/mol. Os calores específicos do etanol sólido e líquido são 0,97 J g^{-1} K^{-1} e 2,3 J $g^{-1}K^{-1}$, respectivamente. Qual a quantidade de calor necessária para se converter 75,0 g de etanol a –120 °C em fase de vapor a 78 °C?

11.34 O composto fluorocarbono $C_2Cl_3F_3$ tem ponto de ebulição normal de 47,6 °C. Os calores específicos de $C_2Cl_3F_3(l)$ e $C_2Cl_3F_3(g)$ são 0,91 J/g K e 0,67 J/g K, respectivamente. O calor de vaporização para o composto é 27,49 kJ/mol. Calcule o calor necessário para se converter 25,0 g de $C_2Cl_3F_3$ de líquido a 5,00 °C em um gás a 82,00 °C.

11.35 **(a)** Qual o significado da pressão crítica de uma substância? **(b)** O que acontece com a temperatura crítica de uma série de compostos quando a força de atração entre as moléculas aumenta? **(c)** Quais das substâncias relacionadas na Tabela 11.5 podem ser liquefeitas à temperatura do nitrogênio líquido (– 196 °C)?

11.36 As temperaturas críticas (K) e pressões (atm) de uma série de metanos halogenados são as seguintes:

Composto	CCl_3F	CCl_2F_2	$CClF_3$	CF_4
Temperatura crítica	471	385	302	227
Pressão crítica	43,5	40,6	38,2	37,0

(a) Em geral o que você pode dizer sobre a variação das forças intermoleculares nessa série? **(b)** Quais tipos específicos de forças intermoleculares são mais prováveis de explicarem a maior parte da variação em parâmetros críticos nessa série?

Pressão de vapor de ponto de ebulição

11.37 Explique de que forma cada um dos seguintes itens afeta a pressão de vapor de um líquido: **(a)** o volume do líquido; **(b)** a área superficial; **(c)** as forças intermoleculares atrativas; **(d)** a temperatura.

11.38 Um líquido que tem uma pressão de vapor em equilíbrio de 130 mm Hg a 25 °C é colocado em um recipiente de 1 L, como mostrado na Figura 11.20. Qual é a diferença de pressão mostrada no manômetro e qual é a composição do gás no recipiente, sob cada uma das seguintes condições: **(a)** 200 mL do líquido são introduzidos no recipiente e congelados no fundo; o recipiente é evacuado. O recipiente é lacrado e o líquido é aquecido a 25 °C. **(b)** 200 mL do líquido são adicionados ao recipiente a 25 °C sob pressão atmosférica e, após alguns minutos, o recipiente é fechado. **(c)** Alguns mililitros do líquido são introduzidos no recipiente a 25 °C enquanto existe uma pressão de 1 atm de ar dentro dele, sem deixar ar algum escapar. Após alguns minutos restam algumas gotas de líquido no recipiente.

11.39 Coloque as seguintes substâncias em ordem crescente de volatilidade: CH_4, CBr_4, CH_2Cl_2, CH_3Cl, $CHBr_3$ e CH_2Br_2. Explique sua resposta.

11.40 PCl_3 e $AsCl_3$ são substâncias similares, com geometrias e modos de ligação similares. **(a)** Qual dessas duas substâncias é mais volátil à temperatura ambiente? **(b)** Qual substância tem o ponto de ebulição mais alto? **(c)** Em qual substância as energias cinéticas das moléculas seria maior a 40 °C, uma temperatura bem abaixo dos pontos de ebulição de qualquer uma das substâncias? **(d)** Em qual substância as forças intermoleculares são maiores?

11.41 **(a)** Duas panelas de água estão em diferentes trempes de um fogão. Uma panela de água está fervendo vigorosamente, enquanto a outra ferve suavemente. O que se pode dizer sobre a temperatura da água nas duas panelas? **(b)** Um grande recipiente de água e um pequeno estão à mesma temperatura. O que se pode dizer sobre as pressões de vapor relativas da água nos dois recipientes?

11.42 Explique as seguintes observações: **(a)** a água evapora mais rapidamente em um dia quente e seco do que em um dia quente e úmido. **(b)** É mais demorado preparar ovos cozidos em altas altitudes do que em baixas altitudes.

11.43 **(a)** Use a curva de pressão de vapor na Figura 11.22 para calcular o ponto de ebulição do éter dietílico a 400 torr. **(b)** Use a tabela de pressão de vapor no Apêndice B para determinar o ponto de ebulição da água quando a pressão externa for 25 torr.

11.44 **(a)** Suponha que a pressão dentro de uma panela de pressão chegue a 1,2 atm. Utilizando a tabela de pressão de vapor no Apêndice B, calcule a temperatura na qual a água entrará em ebulição. **(b)** Use a curva de pressão de vapor na Figura 11.22 para calcular a pressão externa sob a qual o álcool etílico entrará em ebulição a 70 °C.

11.45 O Monte Denali, no Alasca, é o pico mais alto nos Estados Unidos (20.320 pés). **(a)** Se a pressão barométrica no topo da montanha for 340 torr, a qual temperatura a água entrará em ebulição lá? Consulte o Apêndice B. **(b)** Se a temperatura no topo for 12 °C, um recipiente de éter dietílico sofreria maior pressão que a pressão atmosférica local? (Veja a Figura 11.22)

11.46 Reno, em Nevada, está a aproximadamente 4.500 pés acima do nível do mar. **(a)** Se a pressão barométrica for 680 mm Hg em Reno, à qual temperatura a água entrará em ebulição? Consulte o Apêndice B. **(b)** O que você pode dizer sobre as energias cinéticas médias das moléculas de água no ponto de ebulição em Reno quando comparadas com as do ponto de ebulição em Chicago, onde a pressão barométrica é 752 mm Hg? Se você acredita que as energias cinéticas médias são diferentes, explique como a ebulição da água pode ocorrer às duas energias cinéticas médias diferentes das moléculas de água.

Diagramas de fases

11.47 Em um diagrama de fases, por que a linha que separa as fases gasosa e líquida se finda em vez de ir para pressão e temperatura infinitas?

11.48 **(a)** Qual o significado do ponto triplo em um diagrama de fases? **(b)** Você poderia medir o ponto triplo da água medindo a temperatura em um recipiente no qual vapor de água, água líquida e gelo estão em equilíbrio sob uma atmosfera de ar? Explique.

11.49 Consulte a Figura 11.27(a) e descreva todas as mudanças de fase que ocorreriam em cada um dos seguintes casos: **(a)** vapor de água originalmente a $1{,}0 \times 10^{-3}$ atm e $-0{,}10$ °C é vagarosamente comprimido à temperatura constante até a pressão final de 10 atm. **(b)** Água originalmente a 100,0 °C e 0,50 atm é resfriada a pressão constante até que a temperatura chegue a -10 °C.

11.50 Consulte a Figura 11.27(b) e descreva as mudanças de fase (e as temperaturas nas quais elas ocorrem) quando o CO_2 é aquecido de -80 °C para -20 °C **(a)** a pressão constante de 3 atm; **(b)** a pressão constante de 6 atm.

11.51 Os pontos de fusão e de ebulição normais do xenônio são -112 °C e -107 °C, respectivamente. Seu ponto triplo é a -121 °C e 282 torr, e seu ponto crítico é a 16,6 °C e 57,6 atm. **(a)** Faça um esboço do diagrama de fases para Xe, mostrando os quatro pontos dados e indicando a área na qual cada fase é estável. **(b)** Qual é mais denso, Xe(*s*) ou Xe(*l*)? **(c)** Se o gás de Xe for resfriado sob uma pressão externa de 100 torr, ele sofrerá condensação ou deposição? Explique.

11.52 Os pontos de fusão e de ebulição normais do O_2 são -218 °C e -183 °C, respectivamente. Seu ponto triplo é a -219 °C e 1,14 torr, e seu ponto crítico é a -119 °C e 49,8 atm. **(a)** Esboce o diagrama de fases para O_2, mostrando os quatro pontos dados e indicando a área na qual cada fase é estável. **(b)** $O_2(s)$ flutuará em $O_2(l)$? Justifique sua resposta. **(c)** Ao ser aquecido, O_2 sólido sublimará ou se fundirá sob uma pressão de 1 atm?

Estruturas dos sólidos

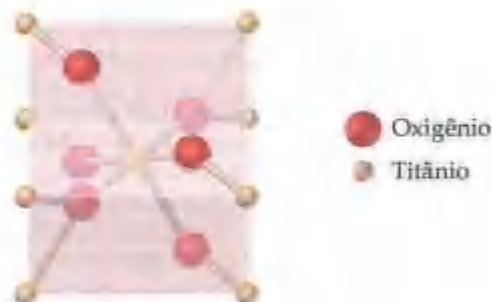
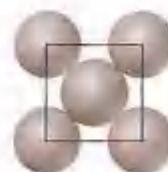
11.53 De que modo um sólido amorfo difere de um cristalino? Dê um exemplo de sólido amorfo.

11.54 A sílica amorfa tem densidade de aproximadamente 2,2 g/cm³, ao passo que a densidade do quartzo cristalino é 2,65 g/cm³. Esclareça essa diferença de densidades.

11.55 O que é uma célula unitária? Quais as propriedades que ela possui?

11.56 A perovskita, um mineral composto de Ca, O e Ti, tem a célula unitária cúbica mostrada na ilustração. Qual é a fórmula química deste mineral?

11.57 Os elementos xenônio e ouro têm ambos estruturas no estado sólido que consistem em arranjos de empacotamentos densos cúbicos de átomos. Mesmo assim, Xe se funde a -112 °C e ouro se funde a 1.064 °C. Esclareça essa enorme diferença nos pontos de fusão.

11.58 O rutilo é um mineral composto de Ti e O. Sua célula unitária, mostrada na ilustração, contém átomos de Ti em cada vértice e um átomo de Ti no centro da célula. Quatro átomos de O estão nas faces opostas da célula, e dois estão completamente dentro dela. **(a)** Qual é a fórmula química desse mineral? **(b)** Qual é a natureza da ligação que mantém o sólido unido?

11.59 O irídio cristaliza-se com uma célula unitária cúbica de face centrada que tem uma aresta de 3,833 Å de comprimento. O átomo no centro da face está em contato com os átomos dos vértices, como mostrado na figura. **(a)** Calcule o raio atômico de um átomo de irídio. **(b)** Calcule a densidade do irídio metálico.

11.60 O alumínio metálico cristaliza-se com uma estrutura de empacotamento denso cúbico (célula cúbica de face centrada, Figura 11.34). **(a)** Quantos átomos de alumínio existem em uma célula unitária? **(b)** Qual é o número de coordenação de cada átomo de alumínio? **(c)** Suponha que os átomos de alumínio possam ser representados como esferas, como mostrado no desenho do Exercício 11.59. Se cada átomo de Al tem um raio de 1,43 Å, qual é o comprimento de uma aresta da célula unitária? **(d)** Calcule a densidade do alumínio metálico.

11.61 Um elemento cristaliza-se em uma rede cúbica de corpo centrado. A aresta da célula unitária é 2,86 Å, e a densidade do cristal é 7,92 g/cm^3. Calcule a massa atômica do elemento.

11.62 KCl tem a mesma estrutura do NaCl. O comprimento da célula unitária é 628 pm. A densidade de KCl é 1,984 g/cm^3, e sua fórmula de massa é 74,55 *u*. Utilizando essa informação, calcule o número de Avogadro.

11.63 Qual é o número de coordenação de cada esfera em **(a)** um arranjo tridimensional de empacotamento denso de esferas de mesmo tamanho; **(b)** uma estrutura cúbica simples; **(c)** uma rede cúbica de corpo centrado?

11.64 Qual é o número de coordenação do **(a)** Na^+ na estrutura do NaCl, Figura 11.35; **(b)** Zn^{2+} na célula unitária de ZnS, Figura 11.42 (b); **(c)** Ca^{2+} na célula unitária do CaF_2, Figura 11.42(c)?

11.65 A clauditita é um mineral composto de seleneto de chumbo (PbSe). O mineral adota uma estrutura semelhante à de NaCl. A densidade de PbSe a 25 °C é 8,27 g/cm^3. Calcule o comprimento de uma aresta da célula unitária de PbSe.

11.66 O mineral oldamita (CaS) se cristaliza com estrutura cristalina semelhante à de NaCl (Figura 11.35). O comprimento de uma aresta da célula unitária de CaS é 5,689 Å. Calcule a densidade de CaS.

11.67 O mineral uraninito (UO_2) adota uma estrutura da fluorita (Figura 11.42(c)) na qual o comprimento de uma aresta da célula unitária é 5,468 Å. **(a)** Os íons de urânio serão representados pelas esferas maiores ou menores na Figura 11.42(c)? Explique. **(b)** Calcule a densidade do uraninito.

11.68 Uma forma particular de cinabre (HgS) adota a estrutura da blenda de zinco, Figura 11.42(b). O comprimento da lateral da célula unitária é 5,852 Å. **(a)** Calcule a densidade do HgS nessa forma. **(b)** O mineral tiemanita (HgSe) também forma uma fase sólida com a estrutura da blenda de zinco. O comprimento da lateral da célula unitária nesse mineral é 6,085 Å. A que se deve o maior comprimento da célula unitária na tiemanita? **(c)** Qual das duas substâncias tem maior densidade? Como se explica a diferença em densidades?

Ligações em sólidos

11.69 Que tipos de forças atrativas existem entre as partículas nos **(a)** cristais moleculares; **(b)** cristais covalentes; **(c)** cristais iônicos; **(d)** cristais metálicos?

11.70 Indique o tipo de cristal (molecular, metálico, covalente ou iônico) que cada um dos seguintes compostos formaria na solidificação: **(a)** $CaCO_3$; **(b)** Pt; **(c)** ZrO_2 (ponto de fusão, 2.677 °C); **(d)** Kr; **(e)** benzeno; **(f)** I_2

11.71 A ligação covalente ocorre tanto em sólidos moleculares quanto em sólidos covalentes. Por que esses dois tipos de sólidos diferem tanto quanto a dureza e pontos de fusão?

11.72 Que tipo (ou tipos) de sólido cristalino é caracterizado por cada um dos seguintes: **(a)** alta mobilidade de elétrons por todo o sólido; **(b)** maciez, ponto de fusão relativamente baixo; **(c)** alto ponto de fusão e condutividade elétrica pequena; **(d)** rede de ligações covalentes; **(e)** partículas carregadas por todo o sólido.

11.73 Uma substância branca funde-se com alguma decomposição a 730 °C. Como um sólido, é um não-condutor de eletricidade, mas dissolve-se em água para formar uma solução condutora. Que tipo de sólido (Tabela 11.6) pode ser essa substância?

11.74 É dada uma substância branca que sublima a 3.000 °C; o sólido é um não-condutor de eletricidade e é insolúvel em água. Que tipo de sólido (Tabela 11.6) pode ser essa substância?

11.75 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, determine qual terá o ponto de fusão mais alto e indique por quê: **(a)** B, BF_3; **(b)** Na, NaCl; **(c)** TiO_2, $TiCl_4$; **(d)** LiF, MgF_2.

11.76 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, determine qual terá o ponto de fusão mais alto e indique por quê: **(a)** Ar, Xe; **(b)** SiO_2, CO_2; **(c)** KBr, Br_2; **(d)** C_6Cl_6, C_6H_6.

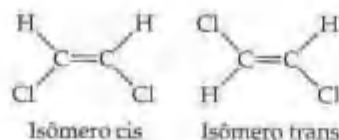
Exercícios adicionais

11.77 Quais são as diferenças mais importantes entre forças intermoleculares e as que operam dentro das moléculas ou entre íons?

11.78 **(a)** Quais das seguintes substâncias podem exibir atrações dipolo–dipolo entre suas moléculas: CO_2, SO_2, H_2, IF, HBr, CCl_4? **(b)** Quais das seguintes substâncias exibem ligações de hidrogênio em seus estados líquido e sólido: CH_3NH_2, CH_3F, PH_3, HCOOH?

11.79 Suponha que você tenha dois líquidos moleculares incolores, um fervendo a –84 °C, o outro a 34 °C, e ambos a pressão atmosférica. Qual das seguintes afirmativas é correta? Para aquelas que não estão corretas, modifique a afirmativa para que ela se torne correta. **(a)** O líquido fervendo a temperatura mais alta tem maiores forças intermoleculares totais do que o outro. **(b)** O líquido fervendo a temperatura mais baixa deve consistir em moléculas apolares. **(c)** O líquido fervendo a temperatura mais baixa tem massa molecular mais baixa que o líquido fervendo a temperatura mais alta. **(d)** Os dois líquidos têm pressões de vapor idênticas em seus pontos de ebulição normais. **(e)** A 34 °C, ambos apresentam pressões de vapor de 760 mm Hg.

11.80 Dois isômeros do composto plano 1,2-dicloroetileno são mostrados aqui, com seus pontos de fusão e de ebulição:

Isômero cis | Isômero trans

Ponto de fusão (°C) −80,5 −49,8
Ponto de ebulição (°C) 60,3 47,5

(a) Qual dos dois isômeros terá as forças dipolo–dipolo mais fortes? Essa suposição é sustentada pelos dados aqui apresentados? **(b)** com base nos dados apresentados, qual isômero tem um empacotamento mais eficiente na fase sólida?

11.81 No diclorometano, CH_2Cl_2 (μ = 1,60 D), a contribuição da força de dispersão para as forças intermoleculares atrativas é aproximadamente cinco vezes maior que a contribuição dipolo–dipolo. A importância relativa dos dois tipos de forças intermoleculares atrativas difere **(a)** no dibromometano (μ = 1,43 D); **(b)** no difluorometano (μ = 1,93 D)? Justifique sua resposta.

11.82 Quais propriedades de um líquido em nível molecular são mais importantes para se determinar **(a)** sua habilidade em fluir; **(b)** sua tendência em subir em uma superfície pela qual ele não tem forças adesivas apreciáveis; **(c)** seu ponto de ebulição; **(d)** seu calor de vaporização.

11.83 À medida que as forças atrativas intermoleculares entre moléculas aumentam em magnitude, você espera que cada uma das seguintes propriedades aumente ou diminua em magnitude: **(a)** pressão de vapor; **(b)** calor de vaporização; **(c)** ponto de ebulição; **(d)** ponto de congelamento; **(e)** viscosidade; **(f)** tensão superficial; **(g)** temperatura crítica?

11.84 Quando um átomo ou um grupo de átomos é substituído por um átomo de H no benzeno (C_6H_6), o ponto de ebulição varia. Explique a ordem dos seguintes pontos de ebulição: C_6H_6 (80 °C), C_6H_5Cl (132 °C), C_6H_5Br (156 °C), C_6H_5OH (182 °C).

11.85 A trimetilamina [$(CH_3)_3N$] entra em ebulição a 3 °C, a propilamina ($CH_3CH_2CH_2NH_2$) entra em ebulição a 49 °C. **(a)** A que se deve a diferença nos pontos de ebulição? **(b)** A propilamina é completamente miscível em água; a trimetilamina tem solubilidade em água razoavelmente alta. A que se devem esses dados, considerando que o isobutano [$(CH_3)_3CH$] é consideravelmente menos solúvel que a trimetilamina?

11.86 O etilenoglicol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$] é o principal componente dos anticongelantes. Ele é um líquido levemente viscoso, não muito volátil à temperatura ambiente, com ponto de ebulição de 198 °C. O pentano (C_5H_{12}), que tem aproximadamente a mesma massa molecular, é um líquido não viscoso que é altamente volátil à temperatura ambiente e cujo ponto de ebulição é de 36,1 °C. Explique as diferenças nas propriedades físicas das duas substâncias.

[11.87] Usando a seguinte lista de pontos de ebulição normais para uma série de hidrocarbonetos, calcule o ponto de fusão normal para o octano, C_8H_{18}: propano (C_3H_8, −42,1 °C), butano (C_4H_{10}, −0,5 °C), pentano (C_5H_{12}, 36,1 °C), hexano (C_6H_{14}, 68,7 °C), heptano (C_7H_{16}, 98,4 °C). Explique a tendência nos pontos de ebulição.

11.88 Um frasco de água é conectado a uma bomba de vácuo. Alguns momentos após a bomba ter sido ligada, a água começa a ferver. Após alguns minutos, a água começa a congelar. Explique por que esses processos ocorrem.

[11.89] Note na Figura 11.21 que há uma válvula de redução de pressão na linha antes de CO_2 supercrítico e da cafeína dissolvida entrarem no separador. Use a Figura 11.20 para explicar a função dessa válvula no processo como um todo.

[11.90] A seguinte tabela fornece a pressão de vapor do hexafluorobenzeno (C_6F_6) como uma função de temperatura:

Temperatura (K)	Pressão de vapor (torr)
280,0	32,42
300,0	92,47
320,0	225,1
330,0	334,4
340,0	482,9

(a) Colocando estes dados em um gráfico de maneira apropriada, determine se a equação de Clausius–Clapeyron é obedecida. Caso ela seja, use seu gráfico para determinar ΔH_{vap} para C_6F_6. **(b)** Use esses dados para determinar o ponto de ebulição do composto.

[11.91] Suponha que a pressão de vapor de uma substância seja medida em duas temperaturas diferentes. **(a)** Utilizando a equação de Clausius–Clapeyron, Equação 11.1, deduza a seguinte relação entre as pressões de vapor, P_1 e P_2, e as temperaturas absolutas nas quais elas foram medidas, T_1 e T_2:

$$\ln\frac{P_1}{P_2} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

(b) O ponto de fusão do potássio é 63,2 °C. O potássio fundido tem uma pressão de vapor de 10,00 torr a 443 °C e uma pressão de vapor de 400,0 torr a 708 °C. Use esses dados e a equação no item (a) para calcular o calor de vaporização do potássio líquido. **(c)** Utilizando a equação do item (a) e os dados fornecidos no item (b), calcule o ponto de ebulição do potássio. **(d)** Calcule a pressão de vapor do potássio líquido a 100 °C.

11.92 O ouro cristaliza-se em uma célula unitária cúbica de face centrada que tem uma aresta de 4,078 Å de comprimento. O átomo no centro da face está em contato com os átomos dos vértices, como mostrado no desenho do Exercício 11.59. **(a)** Calcule o raio aparente de um átomo de ouro nessa estrutura. **(b)** Calcule a densidade do ouro metálico.

11.93 Considere as células unitárias cúbicas (Figura 11.33) com um átomo localizado em cada ponto de rede. Calcule o número líquido de átomos em **(a)** uma célula unitária cúbica simples; **(b)** uma célula unitária cúbica de corpo centrado; **(c)** uma célula unitária cúbica de face centrada.

[11.94] Os seguintes dados apresentam as temperaturas nas quais determinadas pressões de vapor são alcançadas para o diclorometano (CH_2Cl_2) e o iodeto de metila (CH_3I):

Pressão de vapor (torr)	10,0	40,0	100,0	400,0
T para CH_2Cl_2 (°C):	–43,3	–22,3	–6,3	24,1
T para CH_3I (°C):	–45,8	–24,2	–7,0	25,3

(a) Qual das duas substâncias tem forças dipolo–dipolo mais intensas? Qual tem forças de dispersão de London mais intensas? Com base em suas respostas, explique por que é difícil determinar qual composto seria mais volátil. **(b)** Qual composto tem o ponto de ebulição mais alto? Confira sua resposta em um livro de referência como um manual de química do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. **(c)** A ordem de volatilidade dessas duas substâncias varia com o aumento da temperatura. Qual grandeza deve ser diferente para as duas substâncias para que esse fenômeno ocorra? **(d)** Justifique sua resposta para o item (c) por um desenho de gráfico apropriado.

11.95 Em um experimento típico de cristalografia de raios X, os de comprimento de onda λ = 0,71 Å são gerados pelo bombardeamento de molibdênio metálico com um feixe energético de elétrons. Por que esses raios X são difratados por cristais de modo muito mais eficiente que a luz visível?

[11.96] **(a)** A densidade do diamante (Figura 11.41(a)) é 3,5 g/cm^3, e a densidade da grafite (Figura 11.41(b)) é 2,3 g/cm^3. Com base na estrutura do buckminsterfulereno (Figura 11.43), qual a densidade que você esperaria ser a sua em relação a essas outras formas do carbono? **(b)** Estudos de difração de raios X do buckminsterfulereno mostra que ele tem uma rede cúbica de face centrada de moléculas de C_{60}. O comprimento de um lado da célula unitária é 14,2 Å. Calcule a densidade do buckminsterfulereno.

Exercícios cumulativos

11.97 **(a)** No nível molecular, qual é o fator responsável pelo aumento constante na viscosidade com o aumento da massa molecular na série de hidrocarbonetos mostrados na Tabela 11.4? **(b)** Apesar de a viscosidade variar de um fator maior que dois na série do hexano ao nonano, a tensão superficial a 25 °C aumenta apenas de aproximadamente 20% na mesma série. Como você explica isso? **(c)** O álcool *n*-octílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, tem viscosidade de 10,1 cP, muito maior que a do nonano, que tem aproximadamente a mesma massa molecular. O que explica essa diferença? Como sua resposta se relaciona com a diferença nos pontos de ebulição normais dessas duas substâncias?

11.98 A acetona, $(CH_3)_2CO$, é muito utilizada como um solvente industrial. **(a)** Desenhe a estrutura de Lewis para a molécula de acetona e determine a geometria ao redor de cada átomo de carbono. **(b)** A acetona é uma molécula polar ou apolar? **(c)** Quais tipos de forças intermoleculares existem entre as moléculas de acetona? **(d)** O 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, tem massa molecular muito similar à da acetona; ainda assim a acetona entra em ebulição a 56,5 °C e o 1-propanol, a 97,2 °C. Explique a diferença.

11.99 A tabela mostrada a seguir relaciona os calores molares de vaporização para vários compostos orgânicos. Use exemplos específicos dessa relação para ilustrar como o calor de vaporização varia com **(a)** a massa molar; **(b)** a forma espacial molecular; **(c)** a polaridade molecular **(d)** as interações de ligação de hidrogênio. Explique essas comparações em termos da natureza das forças intermoleculares que atuam. (Você pode achar que seja útil desenhar a fórmula estrutural para cada composto.)

Composto	Calor de vaporização (kJ/mol)
$CH_3CH_2CH_3$	19,0
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	27,6
$CH_3CHBrCH_3$	31,8
CH_3COCH_3	32,0
$CH_3CH_2CH_2Br$	33,6
$CH_3CH_2CH_2OH$	47,3

11.100 O butano líquido, C_4H_{10}, é estocado em cilindros para ser usado como combustível. O ponto de ebulição normal do butano é apresentado como –0,5 °C. **(a)** Suponha que o tanque esteja exposto ao sol e atinja uma temperatura de 46 °C. Você espera que a pressão no tanque seja maior ou menor que a pressão atmosférica? De que forma a pressão do tanque depende da quantidade de butano líquido nele contida? **(b)** Imagine que a válvula no tanque esteja aberta e alguns litros do butano escapem rapidamente. O que você espera que aconteça com a temperatura do butano líquido no tanque? Justifique sua resposta. **(c)** Quanto calor deve ser adicionado para vaporizar 155 g de butano se seu calor de vaporização é 21,3 kJ/mol? Qual o volume que essa quantidade de butano ocupa a 755 torr e 35 °C?

[11.101] Usando a informação dos apêndices B e C, calcule o número mínimo de gramas de $C_3H_8(g)$ que deve sofrer combustão para fornecer a energia necessária para converter 2,50 kg de H_2O a partir de sua forma sólida a –14,0 °C para a forma líquida a 60,0 °C.

11.102 Em certo tipo de reator nuclear, o sódio metálico líquido é empregado como um refrigerante circulante em um sistema fechado, protegido do contato com o ar e com a água. De modo muito semelhante ao que este circula em um motor de automóvel, o sódio líquido transporta calor do centro do reator quente para os trocadores de calor. **(a)** Quais são as propriedades do sódio líquido de especial importância nessa aplicação? **(b)** A viscosidade do sódio líquido varia com a temperatura como segue:

Temperatura (°C)	Viscosidade (cP)
100	0,705
200	0,450
300	0,345
600	0,210

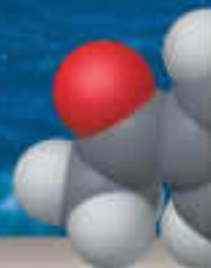
Quais forças no sódio líquido são as mais prováveis de ser as principais contribuintes para a viscosidade? Por que a viscosidade diminui com a temperatura?

11.103 A pressão de vapor de um líquido volátil pode ser determinada ao se borbulhar lentamente um volume conhecido de gás através dele a uma temperatura e pressão conhecidas. Em um experimento, passam-se 5,00 L de gás N_2 pelo benzeno líquido, C_6H_6, a 26,0 °C. O líquido restante depois do experimento pesa 5,1493 g. Supondo que o gás se torna saturado com o vapor de benzeno e que o volume total de gás e a temperatura permaneça constante, qual será a pressão de vapor do benzeno em torr?

11.104 A umidade relativa do ar é igual à razão da pressão parcial da água no ar em relação à pressão de vapor em equilíbrio da água à mesma temperatura. Se a umidade relativa do ar é 45% e sua temperatura é 23 °C, quantas moléculas de água estão presentes em um quarto medindo 14 m × 9,0 m × 8,6 m?

[11.105] Use uma fonte de referência como o *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para comparar os pontos de fusão e ebulição dos seguintes pares de substâncias inorgânicas: **(a)** W and WF_6; **(b)** SO_2 e SF_4; **(c)** SiO_2 e $SiCl_4$. Explique as principais diferenças observadas, em termos de semelhança, nas estruturas e nas ligações.

Capítulo 12

Materiais Modernos

(a)

(b)

Figura 12.1 *(a) Benzoato de* colesterila fundido a temperatura acima de 179 °C. Nessa região de temperatura a substância é o líquido límpido. Observe que o que está escrito na superfície do béquer, atrás do tubo de ensaio da amostra, pode ser lido. (b) Benzoato de colesterila a temperatura entre 179 °C e seu ponto de fusão, 145 °C. Nesse intervalo de temperatura, o benzoato de colesterila exibe uma fase leitosa líquida cristalina.

propriedades intermediárias entre as das fases sólida e líquida. A região na qual eles exibem essas propriedades é marcada pelas temperaturas de transição nítidas, como no exemplo de Reinitzer.

Desde a época de sua descoberta, em 1888, até 30 anos atrás, os cristais líquidos foram basicamente uma curiosidade de laboratório. Hoje são muito usados como sensores de pressão e temperatura e como visores de dispositivos elétricos, como relógios digitais, calculadoras, *notebooks* e *palm tops* (Figura 12.2). Os cristais líquidos podem ser usados para essas aplicações porque as forças intermoleculares fracas que mantêm as moléculas unidas em um cristal líquido são facilmente afetadas por variações na temperatura, pressão e campos magnéticos.

Tipos de fases líquidas cristalinas

As substâncias que formam cristais líquidos são geralmente compostas de moléculas longas na forma de tubos. Na fase líquida normal, essas moléculas estão orientadas aleatoriamente (Figura 12.3(a)). As fases líquidas cristalinas, em contraste, exibem certa organização das moléculas. Dependendo da natureza da organização, os cristais líquidos podem ser classificados como nemáticos, esméticos ou colestéricos.

Na **fase líquida cristalina nemática** as moléculas estão alinhadas ao longo de seus eixos longos, mas não existe organização em relação aos lados das moléculas (Figura 12.3(b)). O arranjo das moléculas é parecido com o de uma mão cheia de lápis cujas pontas não estão alinhadas.

Nas **fases líquidas cristalinas esméticas** as moléculas exibem organização adicional além daquela da fase nemática. As fases esméticas lembram uma mão cheia de lápis cujas pontas estão mais próximas do alinhamento. Existem diferentes tipos de fases esméticas, designadas pelas letras A, B, C etc. Na fase esmética A as moléculas estão arranjadas em camadas, com seus eixos longos perpendiculares às camadas (Figura 12.3(c)). Outras fases esméticas exibem diferentes tipos de alinhamentos. Por exemplo, na fase esmética C as moléculas estão alinhadas com seus eixos longos inclinados em relação às camadas nas quais as moléculas estão empilhadas (Figura 12.3(d)).

Duas moléculas que exibem fases líquidas cristalinas são mostradas na Figura 12.4. Elas são razoavelmente longas em relação às espessuras. A ligação dupla C═N e os anéis de benzeno adicionam dureza. Os anéis planos do benzeno ajudam as moléculas a se empilharem umas contra as outras. Além disso, muitas moléculas de cristais líquidos contêm grupos polares; estes dão origem a interações dipolo–dipolo que promovem alinhamentos nas moléculas. ∞ (Seção 11.2) Assim, as moléculas organizam-se de maneira bastante natural ao longo de seus eixos longos. Entretanto, elas podem girar ao redor de seus eixos e deslizarem paralelamente umas em relação às outras. Nas fases esméticas as forças intermoleculares (como forças de dispersão de London, atrações dipolo–dipolo e ligações de hidrogênio) limitam a habilidade de as moléculas deslizarem sobre as outras.

Figura 12.2 Dispositivo portátil sem fio com visor de cristal líquido.

A Figura 12.5 mostra a organização da **fase líquida cristalina colestérica**. As moléculas estão alinhadas ao longo dos eixos longos como em cristais líquidos nemáticos, mas elas estão arranjadas em camadas com as moléculas em cada plano levemente torcidas em relação às moléculas nos planos acima e abaixo. Esses

(a) Líquido normal

(b) Cristal líquido nemático

(c) Cristal líquido esmético

(d) Cristal líquido esmético C

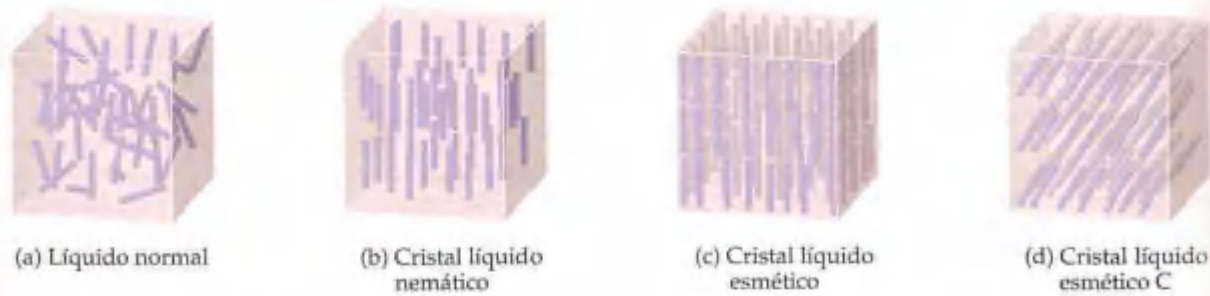



Figura 12.3 Organização nas fases líquidas cristalinas, como comparado com um líquido normal (líquido não-cristalino).

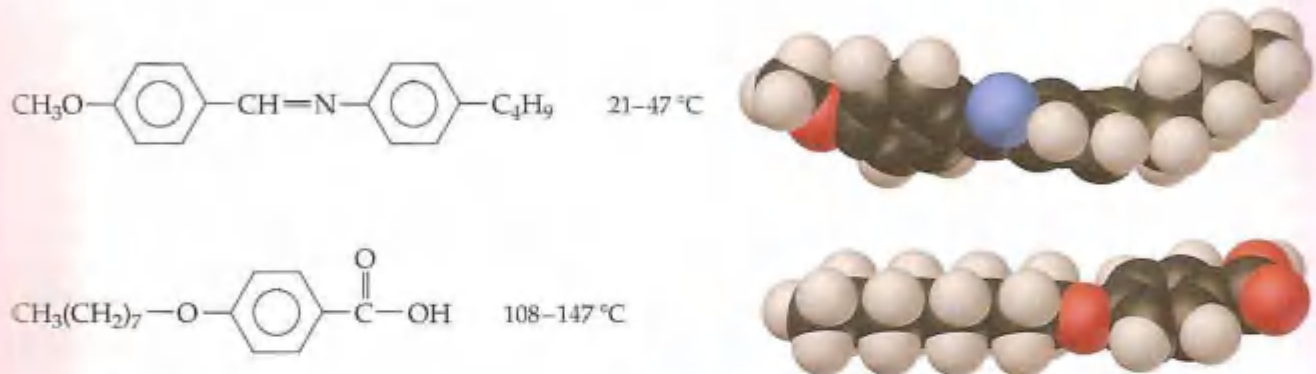



Figura 12.4 As estruturas e os intervalos de temperatura de cristal líquido de dois materiais líquidos cristalinos típicos. O intervalo de temperatura indica a faixa de temperatura na qual a substância exibe comportamento líquido cristalino.

Estrutura colestérica

(a)

(b)

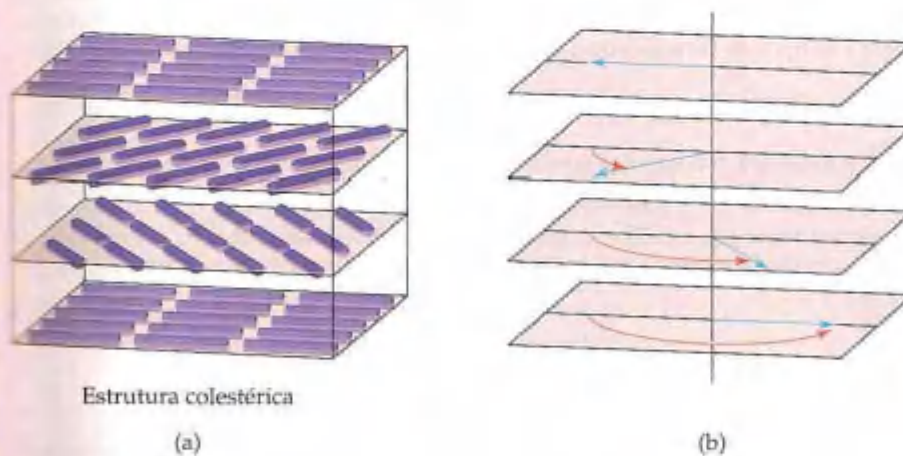



Figura 12.5 (a) Organização em um cristal líquido colestérico. As moléculas em camadas sucessivas são orientadas em ângulo característico em relação aos das camadas adjacentes para evitar interações repulsivas. O resultado é um eixo parecido com parafuso, como mostrado em (b).

cristais líquidos são assim chamados porque muitos derivados do colesterol adotam essa estrutura. A natureza espiral da organização molecular produz padrões de coloração inusitados com a luz visível. Variações na temperatura e pressão mudam a ordem e, conseqüentemente, a cor (Figura 12.6). Os cristais líquidos colestéricos têm sido usados para monitorar variações de temperatura em situações em que os métodos convencionais não são praticáveis. Por exemplo, eles podem detectar pontos quentes em circuitos microeletrônicos, capazes de apontar a presença de falhas. Eles podem também ser acomodados dentro de termômetros para medir a temperatura na pele de crianças.

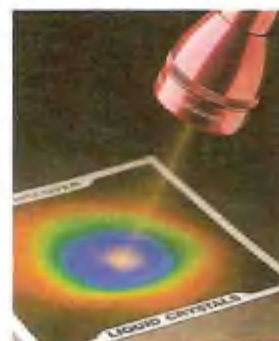



Figura 12.6 A experiência mostra que sempre ocorre uma mudança de cor em um material líquido cristalino colestérico em função da temperatura.

COMO FAZER 12.1

Qual das seguintes substâncias apresenta maior probabilidade de exibir comportamento de líquido cristalino?

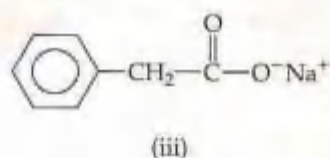
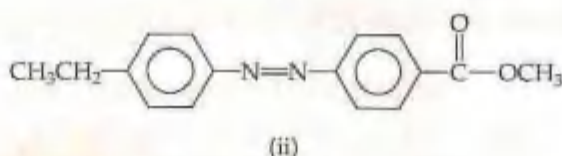
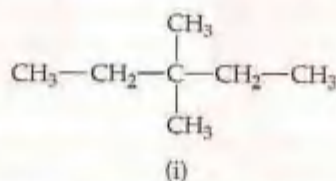
$$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

(i)

$$CH_3CH_2-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-C(=O)-OCH_3$$

(ii)

$$C_6H_5-CH_2-C(=O)-O^-Na^+$$

(iii)

Solução

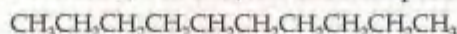
Análise: temos três moléculas com diferentes estruturas moleculares e pedem-se determinar se há probabilidade de alguma delas ser uma substância líquida cristalina.

Planejamento: precisamos identificar as características estruturais de cada caso que podem induzir a comportamento de líquido cristalino.

Resolução: a molécula (i) provavelmente não é um líquido cristalino porque ela não contém estrutura axial longa. A molécula (iii) é iônica; os pontos de fusão geralmente altos dos materiais iônicos (Seção 8.2) e a ausência de um eixo longo característico faz com que seja improvável que ela apresente comportamento de líquido cristalino. A molécula (ii) possui o eixo longo característico e os tipos de características estruturais que em geral são vistas em cristais líquidos (Figura 12.5).

PRATIQUE

Sugira uma razão pela qual a seguinte molécula, o decano, não exibe comportamento de cristal líquido:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

Resposta: como pode ocorrer rotação ao redor das ligações simples carbono–carbono, as moléculas cujo esqueleto consiste em ligações simples C — C são muito flexíveis; as moléculas tendem a formar espirais de maneira aleatória, e não na forma de tubos.

12.2 Polímeros

A abordagem da química até esse ponto tem se detido basicamente em moléculas de massa molecular regularmente baixa. Entretanto, na natureza encontramos muitas substâncias com massa molecular muito alta, chegando a milhões de *u*. O amido e a celulose existem em abundância em plantas; as proteínas e os ácidos nucleicos são encontrados tanto em plantas quanto em animais. Em 1827, Jons Jakob Berzelius inventou a palavra **polímero** (do grego *polys*, 'muitos', e *meros*, 'partes') para denominar substâncias de massa molecular alta formadas a partir da *polimerização* (união) de **monômeros**, moléculas com massa molecular baixa.

Por um longo período, os humanos processaram polímeros naturais, como lã, couro e borracha natural, para formar materiais úteis. Durante os últimos 60 anos ou mais, os químicos têm aprendido a formar polímeros sintéticos pela polimerização de monômeros por meio de reações químicas controladas. A grande maioria desses polímeros sintéticos tem esqueleto de ligações carbono–carbono porque os átomos de carbono têm habilidade excepcional em formar ligações fortes e estáveis entre si.

A química no trabalho Visores de cristal líquido

Os cristais líquidos são bastante utilizados em dispositivos de visores de cristal líquido (LCD) controlados eletricamente em relógios, calculadoras e telas de computador, como ilustrado na Figura 12.2. Essas aplicações são possíveis devido a uma variação do campo elétrico na orientação das moléculas do cristal líquido, afetando, assim, as propriedades óticas do dispositivo.

Os LCDs possuem uma variedade de desenhos, mas a estrutura ilustrada na Figura 12.7 é típica. Uma camada fina (5 – 20 μm) de material líquido cristalino é colocada entre eletrodos de vidro transparente que conduzem eletricidade. A luz ordinária passa por um polarizador vertical que permite passar apenas a luz no plano vertical. Mediante um processo especial as moléculas do cristal líquido são orientadas de tal forma que as moléculas na lâmina frontal ordenadas verticalmente, e as da lâmina de baixo, orientadas horizontalmente. As moléculas entre as duas variam na orientação de maneira regular, como mostrado na Figura 12.7. Os visores desse tipo são chamados 'nemáticos torcidos'. O plano de polarização da luz é girado em 90° à medida que ele passa pelo dispositivo, ficando na orientação correta para passar no polarizador horizontal. Em um visor de relógio um espelho reflete de volta a luz e a luz retoma seu caminho; o dispositivo então parece brilhar. Quando uma voltagem é aplicada às lâminas, as moléculas do líquido cristalino alinham-se com a voltagem (Figura 12.7(b)). Os raios de luz são orientados apropriadamente para passar através do polarizador horizontal, e o dispositivo parece escuro.

As telas de computadores empregam a iluminação por trás em vez de luz refletida, mas o princípio é o mesmo. A tela de computador é dividida em um grande número de pequenas células, com as voltagens em pontos da superfície da tela controladas por transistores feitos de filmes finos de silício amorfo. Filtros de cor azul-verde-vermelha são empregados para fornecer todas as cores. Todo o visor é reabastecido à freqüência de aproximadamente 60 Hz, de forma que o visor pode mudar rapidamente em relação ao tempo de resposta do olho humano. Visores desse tipo são avanços notavelmente técnicos, baseados na combinação de descobertas científicas básicas e engenharia criativa.

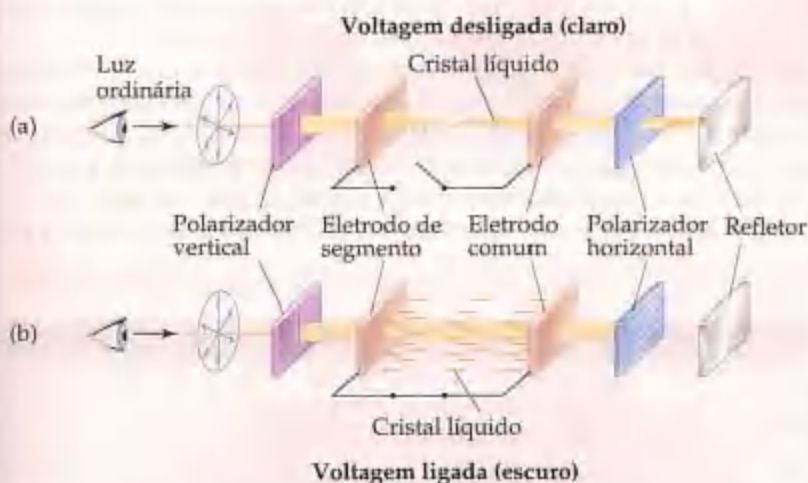
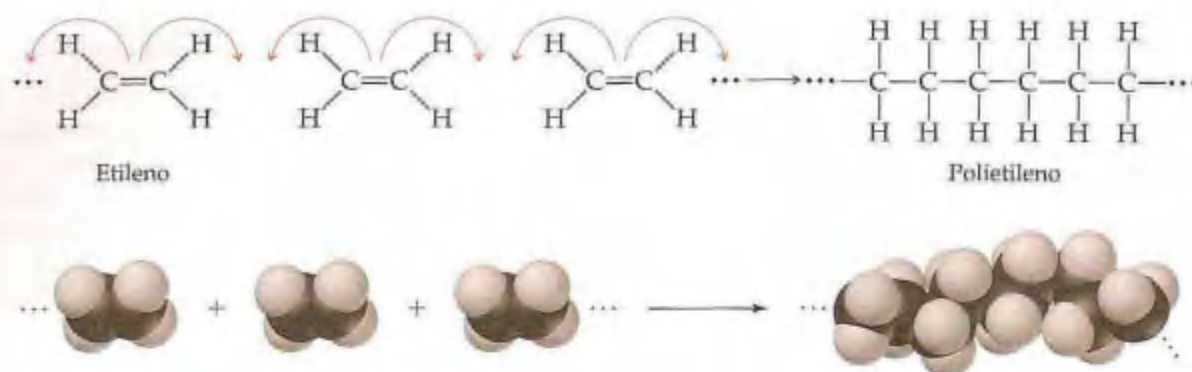



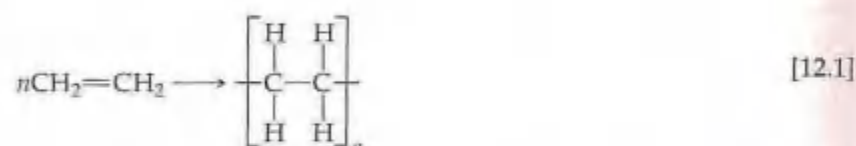
Figura 12.7 Ilustração esquemática da operação de um visor de cristal líquido nemático (LCD). (a) A luz ordinária, que é polarizada em todas as direções, passa por um polarizador vertical. A luz polarizada verticalmente, em seguida, passa na camada de líquido cristalino, onde o plano de polarização é girado a 90°. Ela passa através do polarizador horizontal, é refletida, e retoma seu caminho para fornecer um visor claro. (b) Quando uma voltagem é passada no eletrodo de segmento que cobre a pequena área, as moléculas do cristal líquido alinham-se ao longo da direção do caminho da luz. Assim, a luz polarizada verticalmente não é girada a 90° e é incapaz de passar através do polarizador horizontal. A área circundada pelos eletrodos de segmentos transparentes, dessa forma, aparece escura. Os relógios digitais normalmente têm esses visores.

Polimerização por adição

O exemplo mais simples de uma reação de polimerização é a formação do *polietileno* a partir das moléculas de etileno. Nessa reação a dupla ligação em cada molécula de etileno 'abre' e dois dos elétrons originalmente nessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples C — C com duas outras moléculas de etileno:

Etileno → Polietileno

A polimerização que ocorre pelo acoplamento de monômeros usando suas ligações múltiplas é chamada **polimerização por adição**.

Podemos escrever a equação para a reação de polimerização como segue:

$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n \qquad [12.1]$$

Aqui a letra *n* é o número grande — de centenas a muitos milhares — de moléculas monoméricas (nesse caso, o etileno) que reagem para formar uma molécula polimérica grande. Dentro do polímero a unidade que se repete (a unidade entre colchetes) aparece ao longo de toda a cadeia. As pontas da cadeia são arrematadas por ligações carbono–hidrogênio ou qualquer outra, de forma que os carbonos laterais tenham quatro ligações.

O polietileno é um material muito importante; mais de 9 bilhões de quilogramas são produzidos nos Estados Unidos a cada ano. Apesar de sua composição ser simples, o polímero não é fácil de ser preparado. Somente depois de muitos anos de pesquisa, identificaram as condições corretas e os catalisadores apropriados para fabricar um polímero comercialmente útil. Hoje são conhecidas muitas formas diferentes de polietileno, variando muito nas propriedades físicas. Os polímeros de outras composições químicas fornecem uma variedade ainda maior de propriedades físicas e químicas. A Tabela 2.1 relaciona vários outros polímeros comuns obtidos por polimerização por adição.

TABELA 12.1 Polímeros de importância comercial

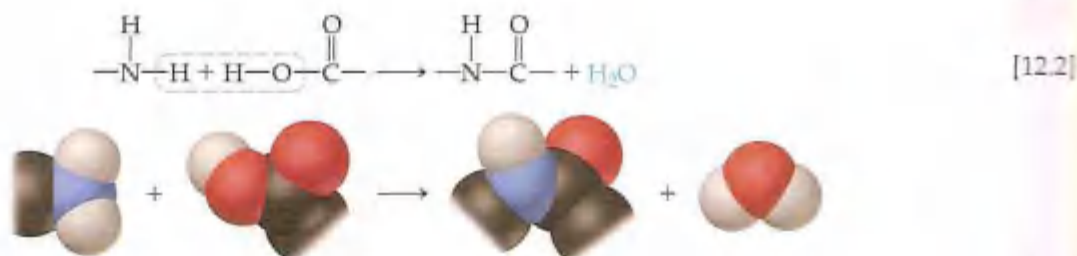
Polímeros	Estrutura	Usos
Polímeros por adição		
Polietileno	$-\!\!(CH_2-CH_2)_n\!\!-$	Filmes, embalagens, garrafas
Polipropileno	$[CH_2-CH(CH_3)]_n$	Utensílios de cozinha, fibras, instrumentos
Poliestireno	$[CH_2-CH(C_6H_5)]_n$	Embalagens, recipientes descartáveis para alimentos, isolantes
Cloreto de polivinila	$[CH_2-CH(Cl)]_n$	Instalação de encanamentos, filmes transparentes para empacotamento de carnes
Polímeros por condensação		
Poliuretano	$[C(=O)-NH-R-NH-C(=O)-O-R'-O]_n$ R, R' = $-CH_2-CH_2-$ (por exemplo)	'Espuma' para enchimento de móveis, isolante em *spray*, peças automotivas, calçados, revestimentos impermeáveis

TABELA 12.1 Polímeros de importância comercial (*continuação*)

Polímeros	Estrutura	Usos
Tereftalato de polietileno (um poliéster)	$\left[-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n$	Cadarço para tecidos de pneus, fita magnética, vestuário, garrafas de refrigerante
Náilon 6,6	$\left[-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\right]_n$	Mobílias, vestuário, fibras de carpete, linhas de pescar, misturas de polímeros

Polimerização por condensação

Um segundo tipo geral de reação usada para sintetizar polímeros comercialmente importantes é a **polimerização por condensação**. Em uma **reação de condensação**, duas moléculas são unidas para formar uma molécula maior pela eliminação de uma molécula pequena, como H_2O. Por exemplo, uma amina (composto contendo o grupo $-NH_2$) reagirá com um ácido carboxílico (composto contendo o grupo $-COOH$) para formar uma ligação entre N e C com a formação de H_2O.

$$-\overset{H}{\overset{|}{N}}-H + H-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{N}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- + H_2O \qquad [12.2]$$

A química no trabalho Plásticos reciclados

Se você olhar na base de um recipiente, provavelmente verá um símbolo de reciclagem contendo um número, como visto na Figura 12.8. O número no meio do símbolo de reciclagem e a abreviatura abaixo dele indicam o tipo de polímero do qual o recipiente é feito, como resumido na Tabela 12.2. (As estruturas químicas desses polímeros são mostradas na Tabela 12.1.)

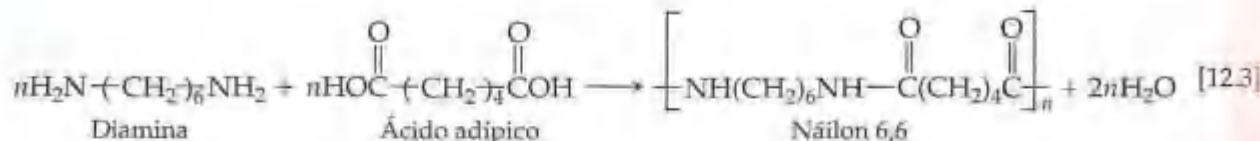
Esses símbolos tornam possível separar os recipientes por suas composições. Em geral, quanto mais baixos os números, maior a facilidade com a qual o material pode subseqüentemente ser reciclado.

TABELA 12.2 Categorias usadas para materiais poliméricos reciclados nos Estados Unidos

Número	Abreviatura	Polímero
1	PET	Tetraftalato de polietileno
2	HDPE	Polietileno de alta densidade
3	V	Cloreto de polivinila (PVC)
4	LDPE	Polietileno de baixa densidade
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno
7		Outros

Figura 12.8 Os recipientes de plástico têm símbolos em suas bases indicando as respectivas composições e adequação para reciclagem.

Os polímeros formados a partir de dois monômeros diferentes são chamados **copolímeros**. Na formação de muitos náilons, uma *diamina*, um composto com um grupo $-NH_2$ de cada lado, reage com um *diácido*, um composto com um grupo $-COOH$ de cada lado. Por exemplo, o náilon 6,6 é formado quando uma diamina que tem seis carbonos e um grupo amino de cada lado reage com o ácido adípico, que também tem seis átomos de carbono.

$$\underset{\text{Diamina}}{nH_2N\!\left(CH_2\right)_6NH_2} + \underset{\text{Ácido adípico}}{nHO\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\left(CH_2\right)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} \longrightarrow \underset{\text{Náilon 6,6}}{\left[NH(CH_2)_6NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n} + 2nH_2O \quad [12.3]$$

Uma reação de condensação ocorre em cada lado da diamina e do ácido. Os componentes de H_2O são rompidos; ligações N — C são formadas entre as moléculas. A Tabela 12.1 relaciona o náilon 6,6 e alguns outros polímeros comuns obtidos por polimerização de condensação. Observe que esses polímeros têm esqueletos contendo átomos de N ou de O, bem como átomos de C. No Capítulo 25 veremos que as proteínas também são polímeros de condensação.

Tipos de polímeros

Os **plásticos** são materiais que podem ser fabricados em vários formatos, geralmente por aplicação de calor e pressão. Os materiais **termoplásticos** podem ser remodelados. Por exemplo, recipientes plásticos para leite são feitos a partir de polietileno de massa molecular alta. Esses recipientes podem ser fundidos, e o polímero reciclado é destinado a outro uso. Em contraste, um **plástico termocurado** é modelado por processos químicos; em conseqüência, não pode ser remodelado facilmente.

Um **elastômero** é um material que exibe comportamento de borracha e elástico. Quando é esticado ou dobrado, retorna à forma original na ocasião da retirada da força deformante, desde que ele não tenha sido distorcido além de seu limite elástico. Alguns polímeros, como o náilon e o poliéster, também podem ser modelados em *fibras* que, como os cabelos, são muito longas se comparadas com sua área transversal, e não são elásticas. Essas fibras podem ser usadas para fabricar tecidos e cordões e ser adaptadas para roupas, cadarço, tecidos de pneus e outros objetos úteis.

Figura 12.9 Um segmento de cadeia de polietileno. O segmento mostrado consiste em 28 átomos de carbono. Nos polietilenos comerciais, os comprimentos das cadeias variam de 10^3 a 10^5 unidades de CH_2. Como essa ilustração esclarece, as cadeias são flexíveis e podem formar espirais bem como torcer de maneiras aleatórias.

Estruturas e propriedades físicas dos polímeros

As fórmulas estruturais simples dadas para o polietileno e outros polímeros são enganosas. Como cada átomo de carbono está rodeado por quatro ligações, os átomos são arranjados de maneira tetraédrica, de forma que a cadeia não seja reta como tínhamos representado. Além disso, os átomos estão relativamente livres para girar ao redor das ligações simples C — C. Em vez de ser retas e rígidas, as cadeias são flexíveis e dobram-se com facilidade (Figura 12.9). A flexibilidade nas cadeias moleculares faz com que os materiais poliméricos sejam muito flexíveis.

Tanto os polímeros sintéticos quanto os naturais geralmente consistem em uma coleção de macromoléculas de diferentes massas moleculares. Dependendo das condições de formação, as massas moleculares podem ser distribuídas por uma faixa muito grande ou ser agrupadas muito próximas de um valor médio. Em parte devido a essa distribuição nas massas moleculares, os polímeros são, em geral, materiais amorfos (não-cristalinos). Em vez de exibir fases cristalinas bem-definidas com pontos de fusão nítidos, amolecem em uma faixa de temperaturas. Entretanto, eles podem possuir uma ordem de limite curto em algumas regiões do sólido, com cadeias alinhadas em redes regulares, como mostra a Figura 12.10. A extensão de tal organização é indicada pelo grau de **cristalinidade** do polímero. Esta pode, freqüentemente, ser ampliada por estiramento ou puxão mecânico para alinhar as cadeias à medida que o polímero fundido é passado por pequenos buracos. As forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas as mantêm unidas em regiões cristalinas organizadas, tornando o polímero mais denso,

mais duro, menos solúvel e mais resistente ao calor. A Tabela 12.3 mostra como as propriedades do polietileno variam à proporção que o grau de cristalinidade aumenta.

A estrutura linear simples do polietileno é útil para as interações intermoleculares que levam à cristalinidade. Entretanto, o grau de cristalinidade no polietileno depende muito da massa molecular média. A polimerização resulta em uma mistura de *macromoléculas* (moléculas grandes) com n variável e, por isso, com massas moleculares variáveis. O chamado polietileno de baixa densidade, usado na formação de filmes e folhas, tem massa molecular média na faixa de 10^4 u e ramificações de cadeia amplas, isto é, existem cadeias laterais fora da cadeia principal do polímero, como ramais curtos que se dividem a partir da linha férrea principal. Esses ramais inibem a formação de regiões cristalinas, reduzindo a densidade do material. O polietileno de alta densidade, usado para fazer garrafas, tambores e canos, tem massa molecular média na faixa de 10^6 u. Essa forma tem menos ramificações e maior grau de cristalinidade. Os polietilenos de alta e baixa densidades são ilustrados na Figura 12.11.

Figura 12.10 Interações entre as cadeias poliméricas. Nas regiões indicadas por círculos, as forças que agem entre os segmentos de cadeias poliméricas adjacentes levam a uma organização semelhante à organização nos cristais, embora menos regular.

TABELA 12.3 Propriedades do polietileno como função da cristalinidade

	Cristalinidade				
	55%	62%	70%	77%	85%
Ponto de fusão (°C)	109	116	125	130	133
Densidade (g/cm³)	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96
Firmeza*	25	47	75	120	165
Pressão resultante*	1.700	2.500	3.300	4.200	5.100

* Esses resultados de testes mostram que a força mecânica do polímero aumenta com o aumento da cristalinidade. A unidade física para o teste de firmeza é psi × 10^{-3} (psi = libra por polegada quadrada); e a unidade para o teste de pressão resultante é psi. A abordagem do significado exato desses testes está além do objetivo deste livro.

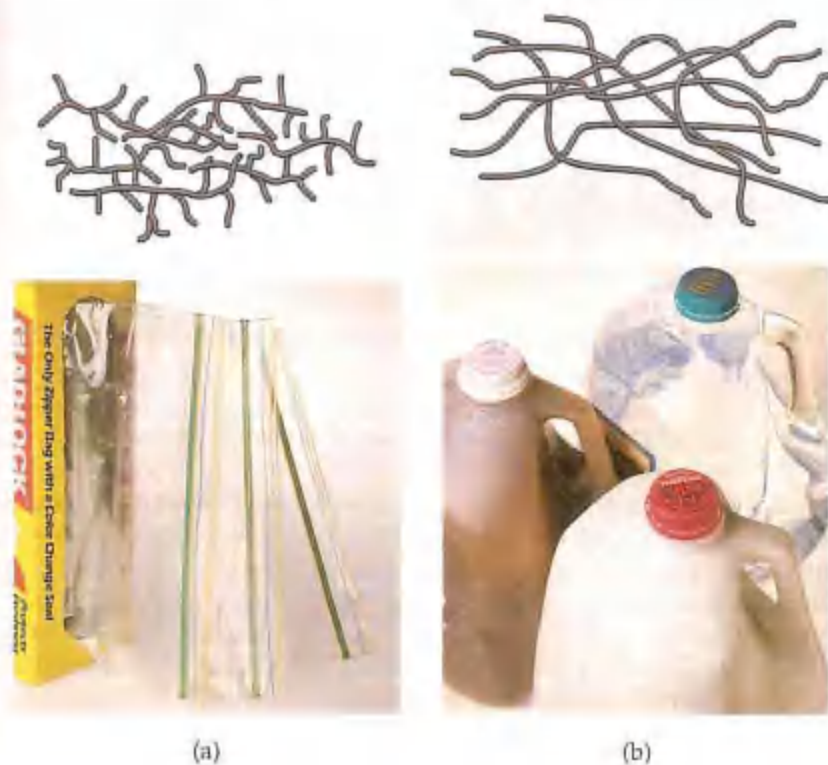



Figura 12.11 (a) Ilustração esquemática da estrutura do polietileno de baixa densidade (LDPE) e uso típico do filme de LDPE para fabricação de sacos de armazenagem de alimentos. (b) Ilustração esquemática da estrutura do polietileno de alta densidade (HDPE) e recipientes fabricados a partir dele.

Várias substâncias podem ser adicionadas aos polímeros para fornecer proteção contra os efeitos da luz do sol ou contra a degradação pela oxidação. Por exemplo, sais de manganês(II), como hipofosfito de manganês(II), $Mn(H_2PO_2)_2$, e sais de cobre(I) em concentrações tão baixas quanto 5×10^{-4}%, são adicionados aos náilons para dar proteção contra a luz e a oxidação, além de ajudar a manter a brancura. As propriedades físicas dos materiais poliméricos podem ser extensivamente modificadas pela adição de substâncias com massas moleculares mais baixas, chamadas *plastificantes*, para reduzir a extensão das interações entre as cadeias e, portanto, tornar o polímero mais maleável. O cloreto de polivinila (PVC) (Tabela 12.1), por exemplo, é um material de alta massa molecular, duro e rígido, usado para fabricar canos de esgoto. Entretanto, quando combinado com uma substância apropriada de massa molecular mais baixa, ele forma um polímero flexível que pode ser usado na confecção de botas de chuva e peças para bonecas. Em alguns objetos, o plastificante pode ser perdido com o tempo por causa da evaporação. À medida que isso acontece, o plastificante perde sua flexibilidade e torna-se sujeito à quebra.

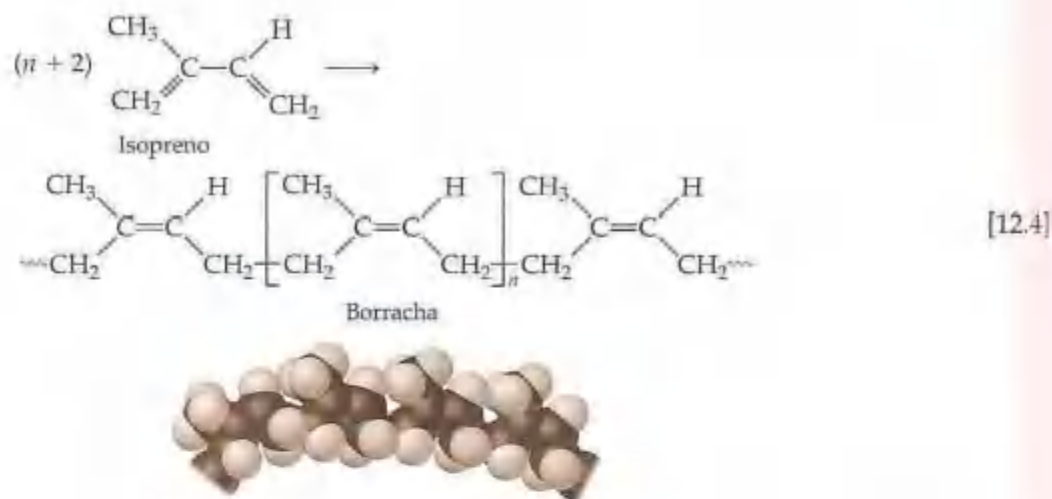
Figura 12.12 Cadeias de polímeros de ligação cruzada. Os grupos de ligação cruzada (verdes) restringem os movimentos relativos das cadeias poliméricas, tornando o material mais duro e menos flexível.

Polímeros de ligação cruzada

Os polímeros podem se tornar mais firmes pela introdução de ligações químicas entre as cadeias poliméricas, como ilustrado na Figura 12.12. A formação de ligações entre as cadeias é chamada **reticulação**. Quanto maior o número de ligações cruzadas em um polímero, mais rígido é o material. Enquanto os materiais termoplásticos consistem em cadeias poliméricas independentes, os polímeros termocurados tornam-se de ligação cruzada quando aquecidos e, por meio disso, mantêm suas formas.

Um exemplo importante de reticulação é a **vulcanização** da borracha natural, processo descoberto por Charles Goodyear em 1839. A borracha natural é formada a partir de uma resina líquida derivada do córtex mais interno da árvore *Hevea brasiliensis*. Quimicamente, é um polímero do isopreno, C_5H_8.

$$(n+2)\ CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \sim CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}\left[CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2\right]_n{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2 \sim \qquad [12.4]$$

Isopreno

Borracha

Como a rotação ao redor de uma ligação carbono–carbono não ocorre com facilidade, a orientação dos grupos ligados aos carbonos é rígida. Na borracha natural, as extensões da cadeia estão do mesmo lado das ligações duplas, como mostra a Equação 12.4. Essa forma é chamada de *cis*-poliisopreno; o prefixo *cis* é derivado da frase latina que significa 'do mesmo lado.'

A borracha natural não é um plástico útil porque é muito macia e muito reativa quimicamente. Goodyear descobriu acidentalmente que adicionar enxofre à borracha e, em seguida, aquecer a mistura faz com que a borracha fique mais dura, além de reduzir a suscetibilidade à oxidação ou ao ataque químico. O enxofre transforma a borracha em um polímero termocurado, reticulando as cadeias poliméricas por reações em algumas das ligações duplas, como exemplificado esquematicamente na Figura 12.13. A reticulação de aproximadamente 5% das ligações duplas cria uma borracha flexível e resistente. Quando a borracha é esticada, as ligações cruzadas ajudam a prevenir que as cadeias deslizem; dessa forma, a borracha retém sua elasticidade.

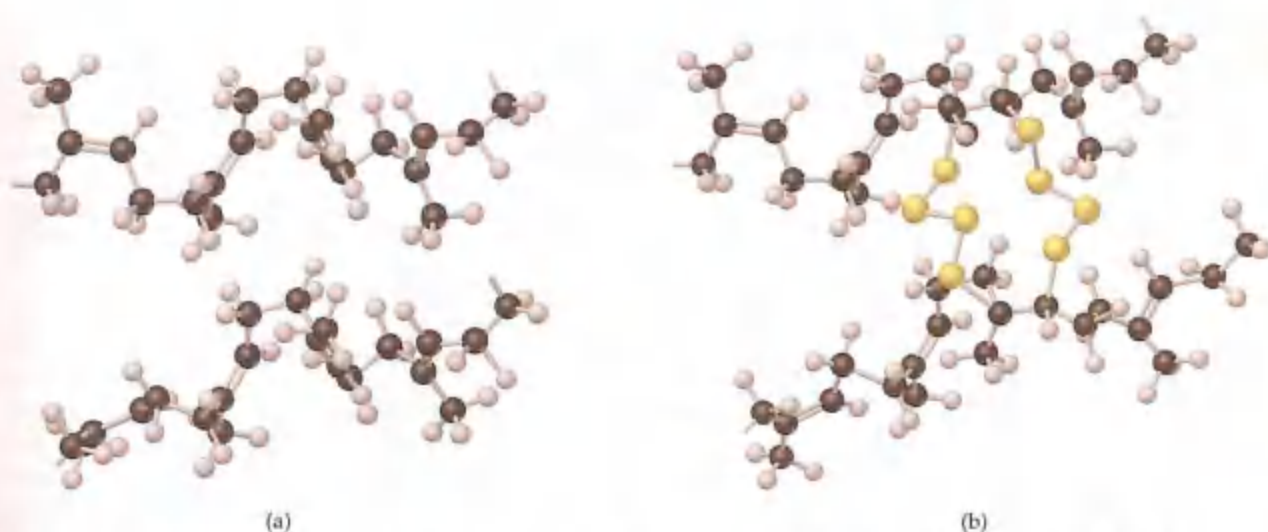



Figura 12.13 A estrutura de uma parte da borracha natural polimérica é mostrada em (a). Existem ligações duplas carbono–carbono a intervalos regulares ao longo da cadeia, como mostrado na Equação 12.4. (b) Cadeias de quatro átomos de enxofre foram adicionadas transversalmente entre duas cadeias poliméricas pela quebra de uma ligação dupla carbono–carbono em cada cadeia.

COMO FAZER 12.2

Se supusermos que existem quatro átomos de enxofre por conexão cruzada, qual a massa de enxofre por grama de isopreno, C_5H_8, necessária para estabelecer uma ligação cruzada, como ilustrado na Figura 12.3, com 5% de unidades de isopreno na borracha?

Solução

Análise: pede-se calcular a massa de enxofre necessária por grama de isopreno.

Planejamento: precisamos avaliar a razão de átomos de enxofre por unidades de isopreno, com base na Figura 12.13, na seqüência reduzir a massa de enxofre necessária para perfazer 5% de ligações cruzadas.

Resolução: podemos ver, a partir da figura, que cada ligação cruzada envolve oito átomos de enxofre para cada duas unidades de isopreno; isso significa que a razão de S para C_5H_8 é quatro. Assim, com 5% (0,05) de unidades de isopreno reticuladas, temos:

$$(1{,}0 \text{ g de } C_5H_8)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_5H_8}{68{,}1 \text{ g de } C_5H_8}\right)\left(\frac{4 \text{ mols de S}}{1 \text{ mol de } C_5H_8}\right)\left(\frac{32{,}1 \text{ g de S}}{1 \text{ mol de S}}\right)(0{,}05) = 0{,}09 \text{ g de S}$$

PRATIQUE

Como você espera que as propriedades da borracha variem conforme a porcentagem de enxofre no produto vulcanizado aumenta? Justifique sua resposta.

Resposta: a borracha será mais dura e menos flexível à medida que a porcentagem de enxofre aumentar devido ao aumento do grau de ligações cruzadas, que une covalentemente as cadeias poliméricas.

A ligação cruzada é também encontrada no polímero formado pela melanina e pelo formaldeído, ilustrado na Figura 12.17. Apesar de não ser óbvio a partir desse desenho bidimensional, a ligação cruzada estende-se em três dimensões, criando um material duro, rígido e quimicamente estável. Essa classe de polímeros termocurados é encontrada em produtos como aparelhos de jantar, revestimentos e na Fórmica™ para revestimentos de móveis.

12.3 Biomateriais

Para a abordagem que este livro enfoca, um **biomaterial** é qualquer material que tem aplicação biomédica. O material poderá ter uso terapêutico, por exemplo, no tratamento de ferimento ou doença. Ou poderá ter uso diagnóstico, como parte de um sistema para identificar doença ou para monitorar certa quantidade como o nível

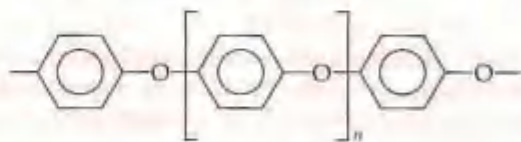
A química no trabalho A caminho do carro plástico

Muitos polímeros podem ser formulados e processados para ter resistência estrutural suficiente, rigidez e estabilidade ao calor para substituir metais, vidros e outros materiais em várias aplicações. Os suportes para motores elétricos e utensílios de cozinha, como cafeteiras e abridores de lata elétricos, por exemplo, são agora comumente fabricados a partir de polímeros especialmente formulados. Os *polímeros de engenharia* são fabricados sob medida para aplicações específicas pela escolha dos polímeros, mistura de polímeros e modificações nas etapas de processamento. Eles geralmente têm custos mais baixos ou performance superior sobre os materiais que eles substituem. Além disso, modelar e colorir as peças específicas, bem como suas montagens para fabricar o produto final, é normalmente mais fácil.

Os automóveis modernos fornecem muitos exemplos da invasão dos polímeros de engenharia no projeto e construção de automóveis. O interior dos carros vem há muito sendo fabricado principalmente com material plástico. Com o desenvolvimento de materiais de alto desempenho, progresso significante tem sido feito na introdução de polímeros de engenharia como componentes de motor e peças da estrutura do carro. A Figura 12.14, por exemplo, mostra o sistema de injeção em uma série de motores Ford V-8 de picape e furgão. O uso de polímeros de engenharia nessa aplicação elimina trabalhos em máquinas e várias etapas de montagem. O sistema de injeção, feito de náilon, é estável a altas temperaturas.

Figura 12.14 O sistema de injeção em motores V-8 da Ford Motor Company é fabricado a partir de náilon.

As peças da carroceria do carro podem ser fabricadas a partir de polímeros de engenharia geralmente menos pesados que os componentes que eles substituem, otimizando assim a economia de combustível. Os pára-lamas do novo Fusca da Volkswagen (Figura 12.15), por exemplo, são feitos de náilon reforçado com um segundo polímero, éter de polifenileno (ppe), que tem a seguinte estrutura:

$$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\right]_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$$

Como o polímero éter de polifenileno é linear e bastante rígido, o ppe fornece rigidez e retenção de forma.

Uma grande vantagem de muitos polímeros de engenharia sobre os metais é que eles eliminam a necessidade de caras etapas de proteção contra corrosão na fabricação. Além disso, algumas formulações de polímeros de engenharia permitem que eles sejam formados na cor desejada, eliminando, portanto, etapas de pintura (Figura 12.16).

Figura 12.15 Os pára-lamas desse novo Fusca são feitos de General Electric Noryl GTX, um composto de náilon e éter polifenileno.

Figura 12.16 Esse carro experimental tem carroceria de plástico de policarbonato e polibutileno.

Formaldeído

Melamina
(a)

(b)

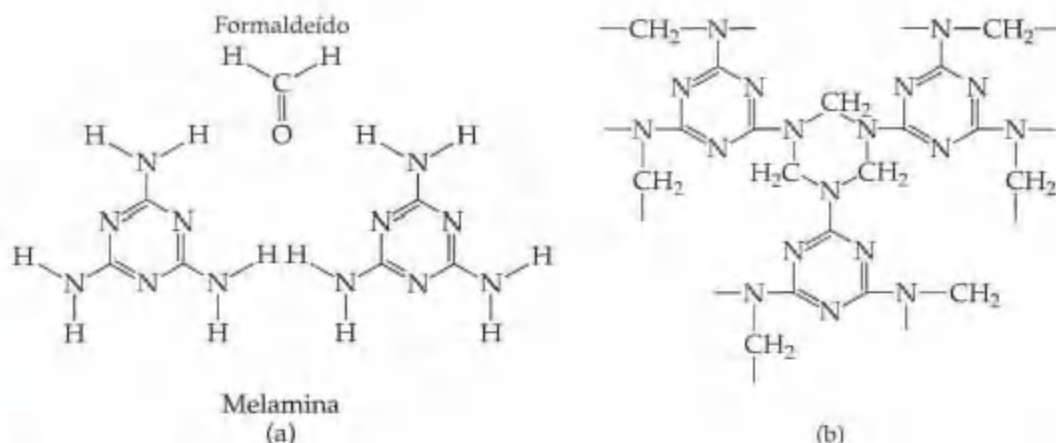



Figura 12.17 (a) Reação de condensação entre uma molécula de formaldeído e duas de melamina inicia a formação de polímero. (b) Estrutura do polímero melamina–formaldeído, um material de ligação altamente cruzada.

de glicose no sangue. Quer o uso seja terapêutico ou diagnóstico, o biomaterial estará em contato com fluidos biológicos, devendo esse material ter propriedades que satisfaçam as exigências daquela aplicação. Por exemplo, um polímero empregado para formar uma lente de contato descartável deve ser macio e ter superfície facilmente umedecida, enquanto o polímero usado para obturar um dente deve ser duro e resistente a desgaste.

Características dos biomateriais

As características mais importantes que influenciam na escolha de um biomaterial são a biocompatibilidade, exigências físicas e exigências químicas, como ilustrado na Figura 12.18.

Biocompatibilidade Os sistemas vivos, especialmente os animais maiores, têm um conjunto complexo de proteções contra as invasões de outros organismos. O corpo tem uma extraordinária habilidade em determinar se um objeto é material do próprio corpo ou se é um objeto estranho. Qualquer substância estranha ao corpo tem o potencial de gerar uma resposta do sistema imunológico. Objetos de tamanho molecular são encontrados pelos anticorpos e rejeitados, enquanto objetos maiores induzem a uma reação inflamatória ao redor deles. Alguns materiais são mais **biocompatíveis**, isto é, eles são mais rapidamente integrados ao organismo sem reações inflamatórias. Os fatores determinantes mais importantes são a natureza química e a textura física da superfície de um objeto.

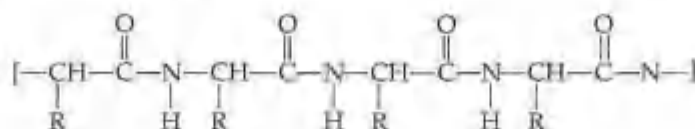
Exigências físicas Um biomaterial freqüentemente necessita satisfazer demandas severas. Os tubos que devem ser usados para substituir uma artéria defeituosa devem ser flexíveis e não podem fechar quando dobrados ou ao sofrer outras distorções. Os materiais usados nas substituições de juntas devem ser resistentes ao desgaste. Uma válvula cardíaca artificial deve abrir e fechar de 70 a 80 vezes por minuto, dia após dia, por muitos anos. Se se supõe uma expectativa de vida de 20 anos para uma válvula, isso significa aproximadamente 750 milhões de ciclos de abertura e fechamento! Ao contrário de uma válvula em um motor de carro, o defeito em uma válvula cardíaca pode ter conseqüências fatais para quem a utiliza.

Figura 12.18 Ilustração esquemática de um dispositivo feito pelo homem implantado em um sistema biológico. Para funcionar com sucesso, o dispositivo deve ser biocompatível com sua vizinhança e atender a exigências físicas e químicas necessárias, algumas das quais estão relacionadas para finalidades ilustrativas.

Exigências químicas Os biomateriais devem ser de *grau médico*, o que significa que eles devem ser aprovados para uso em qualquer aplicação médica específica. Quaisquer ingredientes presentes no biomaterial de grau médico devem permanecer inócuos durante toda a vida da aplicação. Os polímeros são biomateriais importantes, mas a maioria dos materiais poliméricos contém contaminantes como monômeros que não reagiram, traços de catalisadores usados para realizar a polimerização, enchimentos ou plastificadores e antioxidantes e outros estabilizantes. As pequenas quantidades de materiais estranhos presentes em um polímero usado como recipiente para leite (Figura 12.11) não apresenta risco na aplicação, mas poderia se o mesmo material plástico fosse implantado no organismo por um período longo.

Biomateriais poliméricos

O grau de aceitabilidade do polímero estranho pelo organismo é determinado pela natureza dos grupos atômicos ao longo da cadeia e pelas possibilidades de interações com as moléculas do próprio organismo. Os organismos são compostos em grande parte de biopolímeros como proteínas, polissacarídeos (açúcares) e polinucleotídeos (RNA, DNA). Aprenderemos mais sobre essas moléculas no Capítulo 25. Por agora, podemos simplesmente observar que os biopolímeros do nosso organismo têm estruturas complexas, com grupos polares ao longo da cadeia polimérica. As proteínas, por exemplo, são longos cordões de aminoácidos que formaram um polímero por condensação. A cadeia da proteína tem a seguinte estrutura:

$$[-\underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{N}}-\underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{N}}-\underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-\underset{\mathrm{H}}{\mathrm{N}}-\underset{\mathrm{R}}{\mathrm{CH}}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{N}-]$$

onde os grupos R variam ao longo da cadeia [$-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ etc.]. Existem 20 aminoácidos diferentes presentes na maioria das proteínas. Em contraste, os polímeros sintetizados pelos homens são mais simples, sendo formados *a partir de uma única unidade, ou talvez duas diferentes*, que se repete, como descrito na Seção 12.2. Essa diferença em complexidade é uma das razões pelas quais os polímeros sintéticos são identificados pelo organismo como objetos estranhos. Outra razão é que podem existir poucos ou nenhum grupo polar na cadeia capazes de interagir com o meio aquoso do organismo. ∞ (Seção 11.2)

Aprendemos na Seção 12.2 que os polímeros podem ser caracterizados por suas propriedades físicas. Os elastômeros são usados como biomateriais em tubos flexíveis sobre grafite para implantar marcapasso e como cateteres (tubos implantados dentro do organismo para administrar medicação ou para drenar líquidos). Os termoplásticos, como o polietileno ou os poliésteres, são empregados como membranas nas máquinas de diálise do sangue e como substitutos de artérias sangüíneas. Os plásticos termocurados encontram usos limitados mas importantes. Como são duros, inflexíveis e um tanto quebradiços, são mais freqüentemente usados em dispositivos dentários ou aplicações ortopédicas, como substituição de juntas. Para obturar uma cárie, por exemplo, o dentista pode colocar um pouco de material dentro da cárie e aplicar uma luz ultravioleta sobre o material. A luz inicia uma reação fotoquímica que forma um polímero termocurado duro e com muitas ligações cruzadas.

Exemplos de aplicações dos biomateriais

Podemos melhor apreciar os tipos de problemas encontrados no uso de biomateriais considerando alguns casos específicos.

Substituição e reparos cardíacos O termo *cardiovascular* diz respeito ao coração, sangue e artérias sangüíneas. O coração é, naturalmente, um órgão essencial. Um coração que pára completamente pode ser substituído por um órgão de um doador. Aproximadamente 60 mil pessoas sofrem deficiência terminal do coração a cada ano nos Estados Unidos; mesmo assim, apenas 2.500 corações de doadores tornam-se disponíveis para transplante. Muitas tentativas têm sido feitas — e continuam a ser feitas — para produzir um coração artificial que possa servir por um período muito longo de tempo como substituto para o órgão natural. Não dedicaremos atenção especial a estes itens, exceto na observação de resultados recentes que são bastante promissores.

Muitas vezes ocorre de apenas uma parte do coração, como a válvula aorta, falhar e precisar de substituição. O reparo pode ser feito usando tecidos estranhos (por exemplo, uma válvula de coração de porco) ou o implante de uma válvula de coração mecânico para substituir uma válvula doente. Cerca de 250 mil procedimentos de substituição de válvulas são realizados anualmente no mundo inteiro. Nos Estados Unidos, aproximadamente 45% dos procedimentos envolvem uma válvula mecânica. A válvula mais utilizada é mostrada na Figura 12.19. Ela tem dois discos semicirculares que se movem para permitir que o sangue flua nos sentidos desejados à medida que o coração bombeia, retrocedendo em seguida para formar um lacre contra o fluxo de retorno.

É vital minimizar o distúrbio do fluxo enquanto o sangue passa pelos dispositivos artificiais. A rugosidade da superfície em um dispositivo provoca *hemólise*, um colapso dos glóbulos vermelhos. Além disso, a rugosidade da superfície pode servir como sítio de adesão e colonização para bactérias invasoras. Finalmente, superfícies rugosas também promovem a coagulação do sangue, que forma coágulo sangüíneo ou grumo de sangue. Portanto, ainda que possamos ter um pedaço perfeitamente fino de maquinaria do ponto de vista mecânico, a válvula do coração pode não ser adequada como implante no longo prazo. Para minimizar os coágulos sangüíneos, os discos nas válvulas do coração devem ter superfície interna lisa e quimicamente inerte.

Figura 12.19 Válvula cardíaca de disco bifolicular, conhecida como válvula de St. Jude, em homenagem ao centro médico onde foi desenvolvida. As superfícies da válvula são revestidas com carbono pirolítico. Ela é presa aos tecidos vizinhos por um anel costurado de Dracon™. SJM é uma marca registrada do St. Jude Medical, Inc.

Um segundo desafio no uso de implante de válvula do coração é fixá-la no lugar. Como mostrado na Figura 12.19, o anel retentor que forma o corpo da válvula é coberto com malha de tecido. O material escolhido é o Dracon™, marca registrada da Du Pont para a fibra formada a partir do tereftalato de polietileno (Tabela 12.1). A malha age como uma rede na qual os tecidos do corpo podem crescer através da malha de poliéster, fato que pode ser incomum em muitos outros plásticos. Aparentemente os grupos funcionais polares contendo oxigênio ao longo da cadeia do poliéster produzem interações atrativas para facilitar o crescimento do tecido.

Implantes vasculares Um implante vascular é um substituto para um segmento de artéria doente. Onde possível, as artérias sangüíneas doentes são substituídas por vasos tirados do próprio corpo do paciente. Quando isso não é possível, materiais artificiais devem ser usados. O Dracon™ é usado como reposição para artérias de diâmetro grande ao redor do coração. Para esse propósito, ele é fabricado em forma tubular, plissada e entrelaçada, como mostrado na Figura 12.20. O tubo é plissado para permitir dobradura sem que ocorra diminuição séria na área transversal. O implante deve integrar-se com os tecidos vizinhos depois que ele for colocado no lugar. Deve, portanto, ter uma estrutura aberta, com poros da ordem de 10 μm de diâmetro. Durante o processo de recuperação, os vasos sangüíneos crescem dentro do implante e novos tecidos formam-se por toda a área. Similarmente, o politetrafluoroetileno $[-(CF_2CF_2)_n-]$ é usado para os implantes vasculares de menor diâmetro dos membros.

Figura 12.20 Implante vascular de Dracon™.

De maneira ideal, a superfície interna do implante se tornaria revestida com o mesmo tipo de células que revestem as artérias nativas, mas isso não ocorre com os materiais disponíveis na atualidade. Em vez disso, a superfície interna do tubo é reconhecida como sendo estranha ao sangue. As plaquetas, componentes circulantes do sangue, normalmente servem à função de cicatrizar ferimentos nas paredes das artérias sangüíneas. Infelizmente, elas atacam as superfícies estranhas e provocam a coagulação. A busca por revestimentos mais biocompatíveis para os implantes é uma área de pesquisa ativa, pois até o momento existe um risco contínuo de surgimento de coágulos sangüíneos. O crescimento excessivo de tecido na interseção do implante com a artéria nativa é também um problema freqüente. Devido à possibilidade de formação de coágulos, os pacientes que recebem válvulas artificiais de coração ou implantes vasculares em geral têm de fazer uso de medicamentos anticoagulantes continuamente.

Tecidos artificiais O tratamento de pacientes que tiveram perda extensa de tecidos da pele — por exemplo, pacientes com queimadura ou com úlceras de pele — é um dos problemas mais difíceis na medicina terapêutica. Hoje, a pele crescida em laboratório pode ser empregada para substituir enxertos em tais pacientes. De maneira ideal, o tecido 'artificial' cresceria a partir de células tiradas do paciente. Quando isso não for possível, por exemplo, com vítimas de queimaduras, as células do tecido vêm de outra fonte. Se o enxerto de pele não for formado a partir das células do próprio paciente, medicamentos que suprimem o sistema imune de defesa devem ser usados, ou medidas devem ser tomadas para modificar o novo alinhamento de células a fim de prevenir a rejeição do tecido.

O desafio no desenvolvimento de tecidos artificiais é conseguir que as células se organizem do mesmo modo que nos seres vivos. O primeiro passo para atingir esse objetivo é fornecer uma armação apropriada onde as células possam crescer, uma armação que as manterá em contato entre si e permitirá que se organizem. Tal armação deve ser biocompatível; as células devem aderir à armação e diferenciar-se (isto é, desenvolver-se em células de tipos diferentes) à medida que a cultura cresce. A armação deve também ser mecanicamente forte e biodegradável.

A armação mais bem-sucedida tem sido o ácido lático — copolímeros de ácido glicólico. A formação do copolímero por uma reação de condensação é mostrada na Equação 12.5:

$$n\mathrm{HOCH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}OH} + n\mathrm{HO\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}OH} \longrightarrow \mathrm{{-}O{-}CH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}O{\left[}\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}O{\right]}_n\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}H\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}} \quad [12.5]$$

Ácido glicólico — Ácido lático — Copolímero

Figura 12.21 Pele artificial preparada para uso em enxerto de pele.

O copolímero tem abundância de ligações polares carbono–oxigênio ao longo da cadeia, fornecendo muitas oportunidades para interações de ligação de hidrogênio. Os acoplamentos de ésteres formados na reação de condensação são susceptíveis a hidrólise, que é exatamente a reação inversa. Quando o tecido artificial é organizado no corpo, a armação de copolímero na camada inferior hidrolisa-se à proporção que as células do tecido continuam a desenvolver-se e unem-se aos tecidos adjacentes. Um exemplo de um produto de pele de enxerto é mostrado na Figura 12.21.

Substituições de bacia Mais de 750 mil cirurgias envolvendo substituição de juntas naturais por juntas artificiais são realizadas a cada ano. Aproximadamente 200 mil delas são substituições totais de juntas da bacia. Muitas dessas substituições são impulsionadas pela artrite debilitante. Uma substituição de junta de bacia é planejada para fornecer mobilidade da junta e suporte estrutural. Ela deve ser estável sob carga considerável, resistente ao desgaste e ter biocompatibilidade.

Figura 12.22 Componentes de substituição moderna de junta de bacia. A bola metálica é composta de uma liga resistente à corrosão. A ventosa, que recebe a bola, é revestida com polietileno de alta massa molecular.

A Figura 12.22 mostra os componentes de uma substituição moderna típica de juntas de bacia. Ela inclui uma bola metálica, formada de uma liga metálica dura e resistente à corrosão, geralmente cromo–cobalto. A bola altamente polida está ligada a um tronco de liga de titânio que se encaixa no fêmur, que foi cortado plano e furado. Essa parte mais baixa da junta artificial pode ser mantida no lugar no fêmur, usando um cimento que forma um polímero duro, apesar de termocurado. Alternativamente, o componente que se encaixa no fêmur pode ser revestido com uma camada porosa que promove o crescimento do osso e a integração do implante ao osso hospedeiro. A desvantagem desse último procedimento é o tempo de espera — várias semanas para que o crescimento do osso ocorra em nível apreciável, período durante o qual nenhum peso pode ser aplicado à junta. A vantagem dessa técnica comparada com a cimentação no lugar da substituição é que ela deixa o fêmur mais intacto e pode ter expectativa de vida maior.

A parte da pélvis que acomoda a cabeça do fêmur é conhecida como *acetábulo*. Na junta artificial esse componente consiste em uma ventosa revestida com polietileno de massa molecular ultra-alta (Figura 12.22). Esse material é desenvolvido para manter sua forma por um longo período e sob várias cargas. O desgaste da interface entre a ventosa e a bola deve ser minimizado porque quaisquer partículas formadas durante o uso podem estimular resposta inflamatória. O Teflon™ foi usado em versões mais antigas da ventosa, mas descobriu-se que ele não tinha resistência adequada ao desgaste.

12.4 Cerâmicas

Cerâmicas são materiais inorgânicos sólidos, não-metálicos. Elas podem ser cristalinas ou não-cristalinas. As cerâmicas não-cristalinas incluem vidro e outros poucos materiais com estruturas amorfas. Elas podem possuir uma estrutura com ligações covalentes, ligações iônicas ou alguma combinação das duas. (Seção 11.8, Tabela 11.6) Normalmente são duras e quebradiças, estáveis a temperaturas muito altas. Os materiais cerâmicos incluem objetos corriqueiros como louças, porcelana, cimento, telhas, tijolos refratários usados em fornos e isolantes em velas de ignição.

Os materiais cerâmicos possuem variedade de formas químicas, incluindo os *silicatos* (sílica, SiO_2, com óxidos metálicos), os *óxidos* (oxigênio e metais), os *carbetos* (carboneto e metais), os *nitretos* (nitrogênio e metais) e os *aluminatos* (alumina, Al_2O_3, com óxidos metálicos). Apesar de muitos materiais cerâmicos conterem íons metálicos, alguns não contêm. A Tabela 12.4 relaciona alguns materiais cerâmicos e compara suas propriedades com as de dois metais comuns.

TABELA 12.4 Propriedades de alguns materiais cerâmicos e materiais não-cerâmicos selecionados

Material	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm^3)	Dureza (mohs)[a]	Módulo de elasticidade[b]	Coeficiente de expansão térmica[c]
Alumina, Al_2O_3	2.050	3,8	9	34	8,1
Carbeto de silício, SiC	2.800	3,2	9	65	4,3
Zirconita, ZrO_2	2.660	5,6	8	24	6,6
Berila, BeO	2.550	3,0	9	40	10,4
Aço doce	1.370	7,9	5	17	15
Alumínio	660	2,7	3	7	24

[a] A escala Mohs é uma escala logarítmica baseada na habilidade relativa de um material em riscar outro material mais macio. Ao diamante, o material mais duro, atribuímos um valor igual a 10.
[b] Medida da elasticidade de um material quando sujeito a certa carga (MPa × 10^4). Quanto maior o número, mais elástico o material.
[c] Em unidades de ($K^{-1} \times 10^{-6}$). Quanto maior o número, maior a variação de tamanho ao se aquecer ou se resfriar.

As cerâmicas são altamente resistentes ao calor, corrosão e desgaste, não se deformam rapidamente sob esforço e são menos densas que os metais usados para aplicações a altas temperaturas. Algumas cerâmicas usadas em aeronaves, mísseis e espaçonaves pesam aproximadamente apenas 40% dos componentes metálicos que elas substituem (Figura 12.23). Apesar de todas essas vantagens, o uso de cerâmicas como materiais de engenharia tem sido limitado porque elas são extremamente quebradiças. Enquanto um componente metálico pode sofrer pressão quando golpeado, uma peça de cerâmica normalmente estilhaça porque as ligações previnem os átomos de deslizarem uns sobre os outros. Os componentes cerâmicos também são difíceis de ser fabricados sem defeitos. Na realidade, os altos custos de fabricação e a incerteza na confiabilidade do componente são barreiras que devem ser vencidas antes de as cerâmicas serem mais utilizadas na substituição de metais e outros materiais estruturais. Conseqüentemente, a atenção tem sido focalizada atualmente no processamento de materiais cerâmicos, bem como na formação de materiais cerâmicos compósitos e no desenvolvimento de revestimentos cerâmicos finos nos materiais convencionais.

Figura 12.23 Uma variedade de peças cerâmicas feitas de nitrito de silício, Si_3N_4. Esses componentes cerâmicos podem substituir partes metálicas em motores ou ser usadas em outras aplicações em que altas temperaturas e desgastes estão envolvidos. (Usado com permissão da Kyocera Industrial Ceramics Corporation.)

Processamento de cerâmicas

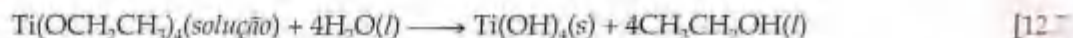
As peças cerâmicas geralmente desenvolvem aleatoriamente microfissuras não detectáveis e lacunas (espaços vazios) durante o processamento. Esses defeitos são mais suscetíveis ao esforço que o resto da cerâmica; assim, elas geralmente são a origem da rachadura e das quebras. Para 'endurecer' uma cerâmica — aumentar sua resistência a quebras — os cientistas muitas vezes produzem partículas muito puras e uniformes de material cerâmico que têm diâmetros menores que um μm (10^{-6} m). Elas são muitas vezes *sinterizadas* (aquecidas a alta temperatura sob pressão de tal forma que as partículas individuais liguem-se umas às outras) para formar o objeto desejado.

MODELO 3-D
Carbeto de silício

O **processo sol-gel** é um método importante de formar partículas extremamente finas de tamanho uniforme. Um procedimento sol-gel típico começa com um alcóxido metálico. Este contém grupos orgânicos ligados a um metal por átomos de oxigênio. Os alcóxidos são produzidos quando o metal reage com um álcool, que é um composto orgânico contendo um grupo OH ligado ao carbono. Para ilustrar esse processo, usaremos o titânio como metal, e o etanol, CH_3CH_2OH, como o álcool.

$$Ti(s) + 4CH_3CH_2OH(l) \longrightarrow Ti(OCH_2CH_3)_4(s) + 2H_2(g) \quad [12.6]$$

O produto alcóxido, $Ti(CH_2CH_3)_4$, é dissolvido em um solvente alcoólico apropriado. A seguir a água é adicionada, reagindo com o alcóxido para formar grupos Ti — OH e regenerar o etanol.

$$Ti(OCH_2CH_3)_4(\textit{solução}) + 4H_2O(l) \longrightarrow Ti(OH)_4(s) + 4CH_3CH_2OH(l) \quad [12.7]$$

A reação com o etanol é usada, mesmo o etanol sendo simplesmente regenerado, porque a reação direta de Ti(*s*) com $H_2O(l)$ leva a uma mistura complexa de óxidos e hidróxidos de titânio. A formação intermediária de $Ti(OC_2H_5)_4(s)$ assegura que será formada uma suspensão uniforme de $Ti(OH)_4$. O $Ti(OH)_4$ está presente nesse estágio como um *sol*, uma suspensão de partículas extremamente pequenas. A acidez ou a alcalinidade do sol é ajustada para eliminar água a partir de duas ligações Ti — OH.

$$(HO)_3Ti-O-H(s) + H-O-Ti(OH)_3(s) \longrightarrow (HO)_3Ti-O-Ti(OH)_3(s) + H_2O(l) \quad [12.8]$$

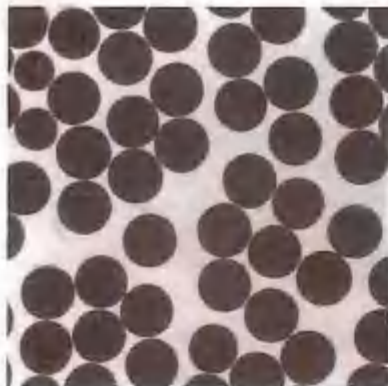
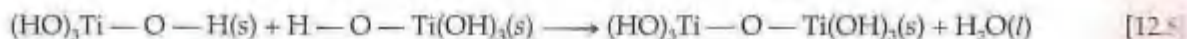



Figura 12.24 Esferas de tamanhos uniformes de sílica amorfa, SiO_2, fabricadas pela precipitação de uma solução metanólica de $Si(OCH_3)_4$ com adição de água e amônia. O diâmetro médio é 550 nm.

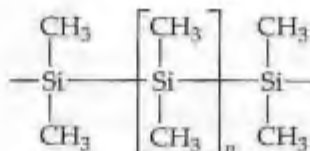
Esse é outro exemplo de uma reação de condensação. (Seção 12.2) A condensação ocorre também em alguns dos outros grupos OH ligados ao átomo de titânio central, produzindo uma rede tridimensional. O material resultante, chamado *gel*, é uma suspensão de partículas extremamente pequenas com consistência de gelatina. Quando esse material é aquecido cuidadosamente de 200 °C a 500 °C, todo o líquido é removido e o gel é convertido em pó de óxido metálico finamente dividido com partículas de diâmetros entre 0,003 e 0,1 μm. A Figura 12.24 mostra partículas de SiO_2, formadas em esferas notavelmente uniformes por um processo de precipitação similar ao processo sol-gel.

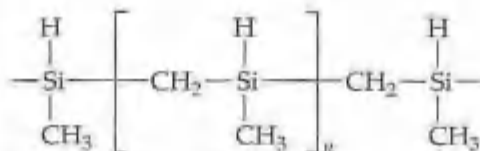
Para formar um objeto cerâmico com uma forma complexa tridimensional, o pó cerâmico finamente dividido, talvez misturado com outros pós, é compactado sob pressão e, a seguir, sinterizado a alta temperatura. As temperaturas necessárias são de aproximadamente 1.650 °C para a alumina, 1.700 °C para o óxido de zircônio e 2.050 °C para o carbeto de silício. Durante a sinterização as partículas cerâmicas coalescem sem realmente se fundirem (compare as temperaturas de sinterização com os pontos de fusão relacionados na Tabela 12.4).

Compósitos cerâmicos

Os objetos cerâmicos são muito mais resistentes quando formados a partir de um compósito, uma mistura complexa de dois ou mais materiais. Os compósitos mais eficientes são formados pela adição de *fibras cerâmicas* a um material cerâmico. Assim, o compósito consiste em uma matriz cerâmica contendo fibras incrustadas de um material cerâmico, que pode ter ou não a mesma composição química da matriz. Por definição, uma fibra tem comprimento de no mínimo cem vezes seu diâmetro. As fibras geralmente têm grande resistência em relação às cargas aplicadas ao longo de seu eixo longo. Quando são incrustadas em uma matriz, elas a fortalecem, resistindo a deformações que exercem certa pressão ao longo do eixo longo.

A formação de fibras cerâmicas é ilustrada pelo carbeto de silício (SiC), ou carborundo. O primeiro passo na produção das fibras de SiC é a síntese de um polímero, polidimetilsilano.

$$-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\left[\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}\right]_n-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-$$

Quando esse polímero é aquecido a 400 °C, converte-se em um material que tem átomos de carbono e silício alternados na cadeia.

$$-\underset{CH_3}{\overset{H}{Si}}-\left[CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{Si}}\right]_n-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{Si}}-$$

As fibras formadas a partir desse polímero são aquecidas lentamente até aproximadamente 1.200 °C em atmosfera de nitrogênio para eliminar todos os átomos de hidrogênio e de carbono, com exceção dos que estão diretamente ligados aos átomos de silício. O produto final é um material cerâmico de composição SiC, na forma de fibras, variando de 10 a 15 μm de diâmetro. Por procedimentos similares, iniciando-se com um polímero orgânico apropriado, as fibras cerâmicas de outras composições, como nitrito de boro (BN), podem ser fabricadas. Quando as fibras cerâmicas são adicionadas a um material cerâmico processado a alta temperatura, o produto resultante tem resistência muito maior a defeitos de quebras catastróficas.

Aplicações das cerâmicas

As cerâmicas, principalmente os novos compósitos cerâmicos, são muito utilizadas na indústria de ferramentas de corte. Por exemplo, a alumina reforçada com filetes (fibras extremamente finas) de carbeto de silício é usada para cortar e modelar com máquinas ferro e ligas mais duras à base de níquel. Os materiais cerâmicos têm importante papel na indústria eletrônica. Os circuitos integrados semicondutores são em geral montados em um substrato cerâmico, normalmente alumina. Algumas cerâmicas, particularmente o quartzo (SiO_2 cristalino), são *piezoelétricos*, o que significa que geram um potencial elétrico quando sujeitos a esforço mecânico. Essa propriedade permite-nos usar materiais piezoelétricos para controlar freqüências em circuitos eletrônicos, como em relógios de quartzo e geradores de ultra-som.

Os materiais cerâmicos são usados na fabricação de ladrilhos cerâmicos para a superfície do ônibus espacial, para protegê-lo de superaquecimento ao reentrar na atmosfera terrestre (Figura 12.25). Os azulejos são feitos de fibras curtas de sílica de alta pureza reforçada com fibras de borossilicato de alumínio. O material é produzido em blocos, sinterizado a temperatura acima de 1.300 °C, e cortado em ladrilhos. Os ladrilhos têm densidade de apenas 0,2 g/cm^3 e, mesmo assim, eles são capazes de manter a capa de alumínio do ônibus abaixo de 180 °C, enquanto sustentam temperatura superficial de 1.250 °C.

Figura 12.25 Um trabalhador aplicando ladrilhos de cerâmica isolante térmica na carcaça do ônibus espacial.

12.5 Supercondutividade

Em 1911, o físico holandês H. Kamerlingh Onnes descobriu que quando o mercúrio é resfriado abaixo de 4,2 K, ele perde toda a resistência ao fluxo de uma corrente elétrica. Desde essa descoberta, os cientistas estão chegando à conclusão de que muitas substâncias exibem essa 'falta de atrito' ao fluxo de elétrons. Essa propriedade é conhecida como **supercondutividade**. As substâncias que exibem supercondutividade só o fazem quando resfriadas abaixo de uma temperatura específica, chamada **temperatura de transição da supercondutividade**, T_c. Os valores observados de T_c geralmente são muito baixos. A Tabela 12.5 relaciona as principais descobertas de materiais supercondutores. Alguns são notáveis por seus valores relativamente altos de T_c, outros pelo fato de que um material com esse tipo de composição jamais poderia ser supercondutor.

TABELA 12.5 Materiais supercondutores: datas do descobrimento e temperaturas de transição

Substância	Data do descobrimento	T_c (K)
Hg	1911	4,0
Nb_3Sn	*1954*	*18,0*
$SrTiO_3$	1966	0,3
Nb_3Ge	1973	22,3
$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	1975	13,0
$La(Ba)_2CuO_4$	1986	35,0
$YBa_2Cu_3O_7$	1987	95,0
$BiSrCaCu_2O_x$	1988	100,0
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	1988	125,0
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$	1993	133,0
Cs_3C_{60}	1995	40
MgB_2	2001	39

Figura 12.26 Um pequeno ímã permanente é levitado por sua interação com um supercondutor cerâmico resfriado até à temperatura do nitrogênio líquido, 77 K. O ímã flutua no espaço porque o supercondutor exclui as linhas do campo magnético, uma propriedade conhecida como efeito Meissner.

A supercondutividade tem potencial econômico extraordinário. Se as linhas de transmissão de eletricidade ou os condutores em uma variedade de dispositivos elétricos fossem capazes de conduzir corrente sem resistência, quantidades enormes de energia poderiam ser economizadas. Além disso, muitos dispositivos que atualmente não são economicamente viáveis, incluindo chips de computadores menores e mais rápidos, poderiam ser construídos. Por outro lado, materiais supercondutores exibem uma propriedade, chamada *efeito Meissner* (Figura 12.26), que acarreta total exclusão do fluxo magnético de seu volume. O efeito Meissner poderia potencialmente ser usado para construir trens de alta velocidade que levitam magneticamente e se deslocam com velocidades elevadas. Entretanto, como a supercondutividade aparece em muitos materiais apenas a temperaturas muito baixas, as aplicações desse fenômeno até hoje têm sido limitadas. É importante seu uso nas bobinas de eletroímãs que geram campos magnéticos muito grandes necessários para se obter imagem médica (Figura 12.27). As bobinas magnéticas, geralmente formadas de Nb_3Sn, devem ser mantidas resfriadas com hélio líquido, que entra em ebulição a aproximadamente 4 K. O custo do hélio líquido é um fator significante no custo do uso de IRM.

Óxidos cerâmicos supercondutores

Antes da década de 80, o valor mais alto que tinha sido observado para T_c era de aproximadamente 23 K para o composto nióbio–germânio (Tabela 12.5). Entretanto, em 1986, J. G. Bednorz e K. A. Müller, trabalhando nos laboratórios de pesquisa da IBM em Zurique, Suíça, descobriram a supercondutividade acima de 30 K em um óxido cerâmico contendo lantânio, bário e cobre. Esse material representa a primeira **cerâmica supercondutora**. Tal descoberta, pela qual Bednorz e Müller receberam o Prêmio Nobel em 1987, incrementou as atividades de pesquisa por todo o mundo. Antes do final de 1986, os cientistas tinham verificado o começo da supercondutividade a 95 K no óxido de ítrio-bário-cobre, $Yba_2Cu_3O_7$. A temperatura mais alta observada até hoje para o início da resistência zero a 1 atm de pressão é 133 K, que foi atingida em outro óxido complexo de cobre, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$, onde *x* representa um pequeno excesso de oxigênio.

Figura 12.27 Um instrumento de imagem por ressonância magnética (IMR) usado em diagnóstico médico. O campo magnético necessário para o procedimento é gerado pela corrente fluindo nos cabos supercondutores, que devem ser mantidos abaixo de sua temperatura de transição de supercondutor, T_c, de 18 K. Isso requer He líquido como refrigerante.

A descoberta da chamada **supercondutividade de alta temperatura** (alta T_c) é de grande importância. Muitas aplicações de supercondutividade se tornarão possíveis apenas com o desenvolvimento de supercondutores de alta temperatura utilizáveis, porque o custo de manter temperaturas extremamente baixas é muito alto. O único isolante seguro facilmente disponível a temperaturas abaixo de 77 K é hélio líquido, que custa em torno de 2,50 dólares por litro. Entretanto, para materiais que sofrem a transição de supercondutividade a temperaturas bem acima de 77 K, o nitrogênio líquido, que custa apenas em torno de 0,05 dólares por litro, pode ser usado. Alternativamente, dispositivos de resfriamento mecânico podem ser possíveis em algumas aplicações. Uma das cerâmicas mais estudadas é $Yba_2Cu_3O_7$, cuja estrutura é mostrada na Figura 12.28. A célula unitária é definida pelas linhas; alguns átomos de oxigênio que se localizam fora da célula unitária também estão mostrados para ilustrar o arranjo dos átomos de oxigênio ao redor de cada átomo de cobre. Trabalho extensivo na modificação deste e de outros óxidos de cobre supercondutores relacionados pela introdução de outros átomos, chamados dopantes, em várias posições atômicas, indica que a condutividade e a supercondutividade ocorrem nos planos cobre–oxigênio. A temperaturas acima da T_c a condutividade elétrica paralela aos planos cobre-oxigênio é 10^4 vezes maior que na direção perpendicular. Os íons de Cu^{2+} têm configuração eletrônica $[Ar]3d^9$ com um único elétron no orbital $3d_{x^2-y^2}$. Apesar de os mecanismos da condutividade e da supercondutividade ainda não serem bem entendidos, acredita-se ser importante que os lóbulos do orbital $3d_{x^2-y^2}$ apontem em direção aos íons O^{2-} vizinhos.

Os novos materiais cerâmicos supercondutores são extremamente promissores, mas uma grande quantidade de pesquisa é necessária antes que eles possam ser bastante aplicados em uma base prática. No momento é difícil

moldar as cerâmicas, que são materiais quebradiços, em formas úteis como fitas ou fios em grande escala. Além disso, as densidades de corrente alcançáveis (a corrente que pode ser transportada por um fio de área transversal determinada) ainda não são altas o suficiente para muitas aplicações. Um problema relacionado é a tendência das cerâmicas em interagir com seus ambientes, especialmente com água e dióxido de carbono. Por exemplo, a reação de $YBa_2Cu_3O_7$ com a água atmosférica libera O_2 e forma $Ba(OH)_2$, $Y_2BaCu_3O_5$ e CuO. Uma vez que esses materiais são tão reativos, eles devem ser protegidos contra exposição à atmosfera por longos períodos. Apesar dessas limitações, materiais supercondutores de alta temperatura já têm encontrado aplicações em algumas situações. (Veja o quadro "A química no trabalho.")

Novos supercondutores

Ainda não está claro o que faz um material em particular ser um supercondutor. A supercondutividade em metais e ligas metálicas, como Nb_3Sn, é bem explicada pela teoria BCS, assim chamada em homenagem a seus inventores, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer. Entretanto, depois de anos de pesquisa, ainda não existe uma teoria satisfatória de supercondutividade em materiais cerâmicos. Como parece que a supercondutividade pode aparecer em muitos tipos diferentes de materiais, a maioria das pesquisas empíricas é devotada à busca de novas classes de supercondutores. Como observado na Tabela 12.5, foi descoberto recentemente que C_{60} (veja o quadro "Um olhar mais de perto" na página 404) reage com metais alcalinos, o que o converte em material condutor de eletricidade, exibe uma transição de supercondutividade a temperaturas até aproximadamente 40 K. Mesmo mais recentemente, verificou-se que o composto binário simples diboreto de magnésio, MgB_2, torna-se supercondutor a 39 K. Isso é um resultado muito surpreendente e potencialmente importante. O MgB_2, um condutor de eletricidade mais ou menos como a grafita, é um material relativamente barato. Outros compostos relacionados na mesma família poderiam possuir altas temperaturas de transição para a fase supercondutora. O campo da supercondutividade é bastante promissor, mas os cientistas estimam que novas descobertas não serão traduzidas em aplicações práticas importantes por vários anos. Entretanto, futuramente, novos supercondutores provavelmente se tornarão parte de nosso dia-a-dia.

MODELO 3-D
$YBa_2Cu_3O_7$

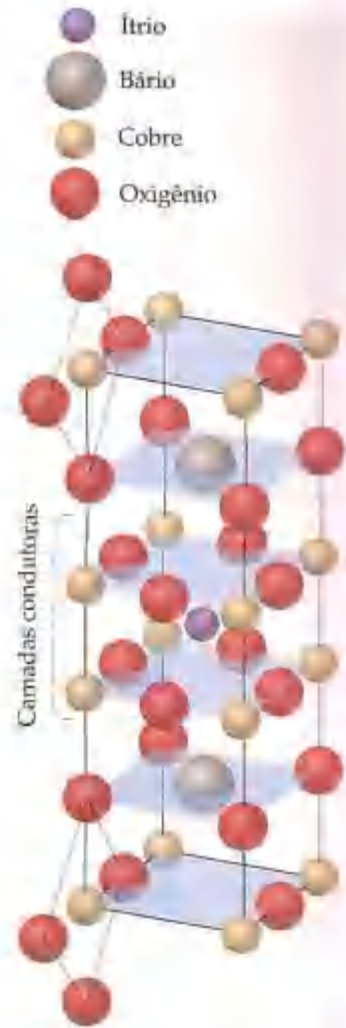



Figura 12.28 Célula unitária do $YBa_2Cu_3O_7$. Alguns átomos de oxigênio fora da célula unitária também estão mostrados para ilustrar o arranjo dos átomos de oxigênio ao redor de cada átomo de cobre. A célula unitária é definida pelas linhas que descrevem uma caixa retangular.

12.6 Filmes finos

Os filmes finos foram usados pela primeira vez com intenções decorativas. No século XVII, os artistas aprenderam como pintar um desenho em um objeto cerâmico com uma solução de sal de prata; a seguir, aqueciam a pintura para decompor o sal, deixando um filme fino de prata metálica. Os filmes finos são usados na atualidade com a finalidade de decoração ou de proteção: para fabricar condutores, resistores e outros tipos de filmes em circuitos microeletrônicos; para fabricar dispositivos fotovoltaicos para conversão de energia solar em eletricidade e para muitas outras aplicações (Figura 12.31). Um filme fino pode ser feito de qualquer tipo de material, incluindo metais, óxidos metálicos ou substâncias orgânicas.

O termo **filme fino** não tem definição precisa. Em geral, refere-se a filmes com espessura variando de 0,1 μm a aproximadamente 300 μm. Normalmente ele não se refere a revestimentos como tintas e vernizes, os quais em geral são mais espessos. Para um filme fino ser útil, ele deve possuir todas ou a maioria das seguintes propriedades: (a) deve ser quimicamente estável no ambiente no qual será usado; (b) deve ser bem aderente à superfície que ele cobre (o substrato); (c) deve ter espessura uniforme; (d) deve ser quimicamente puro ou de composição química controlável; e (e) deve ter baixa densidade de imperfeições. Além dessas características gerais, as propriedades especiais podem ser necessárias para determinadas aplicações. O filme pode ser um isolante ou um semicondutor, por exemplo, e possuir propriedades óticas ou magnéticas especiais.

A química no trabalho Alcance das torres de telefones celulares

As torres de telefones celulares pontilham de modo crescente as paisagens rurais e urbanas (Figura 12.29). Mesmo assim pode ser difícil manter contato com uma torre no meio de uma conversação telefônica. O telefone celular comunica-se com o sistema recebendo um sinal do transmissor da torre e lhe transmite sinais de retorno. Apesar de os transmissores da torre poderem ser bastante poderosos, o telefone celular tem poder muito limitado. À medida que a distância da torre aumenta ou estruturas interpostas interferem, o sinal do telefone celular torna-se muito fraco para ser diferenciado no meio dos ruídos eletrônicos gerais.

Os amplificadores no receptor da torre têm filtros eletrônicos que distinguem entre os sinais que chegam e outros sinais eletrônicos. Quanto mais aguçado o filtro, maior a distinção entre um canal e outro, e conseqüentemente, maior a capacidade de detectar o sinal desejado com clareza. Os filtros podem ser feitos a partir de um óxido supercondutor de alta temperatura que, quando resfriado abaixo de T_c, fornece filtração muito mais aguçada que os filtros convencionais. Incorporando tais filtros nos receptores de torres de telefones celulares, o alcance da torre pode ser estendido até um fator de dois, o que economiza custos de construção e melhora a confiabilidade da comunicação.

A tecnologia de supercondutores agora é usada em caixas do tamanho de um PC localizadas nas estações de base de telefonia celular (o pequeno prédio ao pé da torre). Os filtros são fabricados a partir de um óxido cerâmico, geralmente $YBa_2Cu_3O_7$ ou $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. O resfriamento necessário é fornecido por um dispositivo de resfriamento mecânico, basicamente uma pequena unidade de refrigeração capaz de resfriar o filtro abaixo de sua T_c (Figura 12.30).

Figura 12.29 Torre de comunicações sem fio.

Figura 12.30 Visão do amplificador que emprega um filtro supercondutor para receber sinais de telefonia celular. O objeto cilíndrico à esquerda é o refrigerador criogênico usado para manter o filtro a uma temperatura abaixo de seu valor de T_c.

Figura 12.31 Os painéis de vidro formando as paredes externas deste prédio têm um filme fino de metal, que reflete uma fração significante da luz externa. O vidro refletivo fornece privacidade, reduz o clarão interior e também a carga de resfriamento no prédio durante o clima quente.

Para que tenha utilidade, um filme fino deve aderir a seu substrato inferior. Em virtude de o filme ser inerentemente frágil, ele deve se unir ao substrato fortemente. As forças de ligação podem ser químicas, isto é, uma reação química na interface pode conectar o filme ao material da camada inferior. Quando um óxido metálico é depositado no vidro, por exemplo, as redes de óxido de cada óxido metálico e o vidro misturam-se na interface, formando uma zona fina de composição intermediária. Nesses casos, as energias de ligação entre o filme e o substrato têm as mesmas magnitudes que as ligações químicas, na faixa de 250 a 400 kJ/mol. Entretanto, em alguns casos as ligações entre o filme e o substrato são baseadas inteiramente em forças intermoleculares de van der Waals e eletrostáticas, como pode ocorrer quando um filme de polímero orgânico é depositado em uma superfície metálica. As energias que ligam o filme ao substrato em tais casos podem estar na faixa de apenas 50 a 100 kJ/mol, e os filmes não serão tão robustos.

Usos de filmes finos

Os filmes finos são usados em microeletrônica como condutores, resistores e capacitores. Eles são bastante utilizados como revestimentos óticos em lentes (Figura 12.32) para reduzir a quantidade de luz refletida a partir da superfície das lentes e para protegê-las. Os filmes metálicos finos têm sido usados por um longo período como revestimentos protetores em metais. Eles

geralmente são depositados a partir de soluções pelo uso de correntes elétricas, como nas galvanizações de prata e de 'cromagem'. (Adiaremos a discussão de métodos eletroquímicos para a formação de filmes até o Capítulo 20.) As superfícies metálicas de ferramentas são revestidas com filmes cerâmicos finos para aumentar as respectivas durezas. Apesar de não ser evidente para o consumidor, quase todas as garrafas de vidro compradas são revestidas com um ou mais filmes finos. Os filmes são aplicados ao vidro para reduzir arranhões e desgaste; também aumentam a lubricidade, isto é, a facilidade com que uma garrafa pode deslizar sobre outra. O filme fino mais comum para essa aplicação é o óxido de estanho(IV), SnO_2.

Figura 12.32 As lentes desses binóculos são revestidas de filme fino cerâmico para reduzir a reflexão e proteger o vidro mais macio contra arranhões.

Fabricação de filmes finos

Os filmes finos são fabricados por uma variedade de técnicas, incluindo deposição a vácuo, emissão e deposição de vapor químico.

A **deposição a vácuo** é usada para fabricar filmes de substâncias que podem ser vaporizadas ou evaporadas sem destruir suas identidades químicas. Essas substâncias incluem metais, ligas metálicas e compostos inorgânicos simples, como óxidos, sulfetos, fluoretos e cloretos. Por exemplo, lentes óticas são revestidas com materiais inorgânicos, como MgF_2, Al_2O_3 e SiO_2. O material a ser depositado como um filme fino é aquecido – eletricamente ou por bombardeamento de elétrons – em uma câmara de alto vácuo com uma pressão de 10^{-5} torr ou menos. As moléculas vaporizadas se deslocam em linha reta para o ponto de deposição. Para obter um filme de espessura uniforme, todas as partes da superfície a ser revestida devem estar igualmente acessíveis à fase de vapor a partir da qual o material de filme fino é depositado. Algumas vezes essa uniformidade é obtida ao girar a peça a ser revestida.

Emissão, ou **sputtering**, envolve o uso de alta voltagem para remover o material de uma fonte ou alvo. Os átomos removidos do alvo são transportados através do gás ionizado na câmara e depositados no substrato. A superfície-alvo é o eletrodo negativo, ou catodo, no circuito; o substrato pode ser preso ao eletrodo positivo ou anodo. A Figura 12.33 descreve esse processo. A câmara contém um gás inerte como o argônio que é ionizado no campo de alta voltagem. Os íons positivos são acelerados no sentido da superfície-alvo, com a qual eles colidem com energia suficiente para desalojar os átomos do material do alvo. Muitos desses átomos são acelerados no sentido da superfície do substrato. Ao colidirem com ele, formam um filme fino.

Os átomos emitidos têm muita energia. Os átomos iniciais, *ao se chocarem na superfície, podem penetrar várias* camadas dentro do substrato, o que ajuda a assegurar a boa adesão da camada do filme fino ao substrato. Uma vantagem adicional de emissão é a possibilidade de mudar o material-alvo a partir do qual os átomos emitidos originam-se sem perturbar o sistema, podendo, dessa forma, ser fabricados filmes finos de multicamadas.

A emissão é muito utilizada para fabricar filmes finos de elementos como silício, titânio, nióbio, tungstênio, alumínio, ouro e prata. Ela também é empregada para fabricar filmes finos de materiais refratários, como carbetos, boretos e nitretos em superfícies de ferramentas metálicas, para fabricar filmes lubrificantes macios como dissulfeto de molibdênio e para aplicar revestimentos para conservação de energia em vidros arquitetônicos (Figura 12.31).

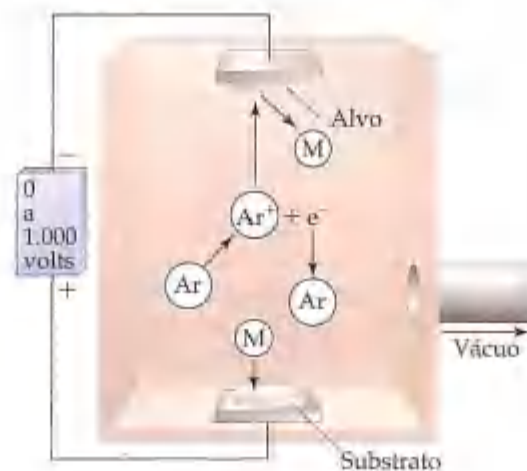



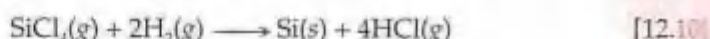
Figura 12.33 Ilustração esquemática de um aparelho de emissão. A alta voltagem aplicada através do gás resulta na ionização de átomos de Ar. Os íons Ar^+ são acelerados no sentido do alvo carregado negativamente. Com o impacto eles se chocam com os átomos de M da superfície. Os átomos de M movem-se em todas as direções com alta energia cinética, e alguns deles chocam-se no substrato, formando um revestimento.

Figura 12.34 A ponta dessa broca para concreto foi revestida com um filme fino de carbeto de tungstênio para conceder dureza e resistência contra desgaste.

Na **decomposição de vapor químico**, a superfície é revestida com um composto químico volátil a temperatura abaixo do ponto de fusão da superfície. O composto sofre, dessa forma, alguma forma de reação química para formar um revestimento estável e aderente. Por exemplo, o tetrabrometo de titânio é evaporado e $TiBr_4$ gasoso é misturado com hidrogênio. A mistura é passada sobre uma superfície aquecida a aproximadamente 1.300 °C. O substrato aquecido é normalmente uma cerâmica como sílica ou alumina. O haleto metálico sofre reação com o hidrogênio para formar um revestimento de titânio metálico.

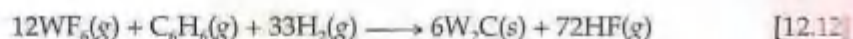
$$TiBr_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Ti(s) + 4HBr(g) \qquad [12.9]$$

De forma semelhante, é possível fazer filmes de silício pela decomposição de $SiCl_4$ em presença de H_2 de 1.100 °C a 1.200 °C.

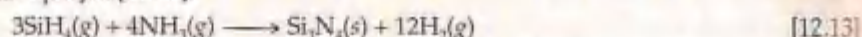
$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HCl(g) \qquad [12.10]$$

Os filmes de sílica, SiO_2, são formados decompondo-se $SiCl_4$ na presença tanto de H_2 quanto de CO_2 de 600 a 900 °C.

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) + 2CO_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g) + 2CO(g) \qquad [12.11]$$

Os filmes de carbeto de ditungstênio, W_2C (Figura 12.34), podem ser fabricados pela decomposição de WF_6 em presença de benzeno (C_6H_6) e gás hidrogênio.

$$12WF_6(g) + C_6H_6(g) + 33H_2(g) \longrightarrow 6W_2C(s) + 72HF(g) \qquad [12.12]$$

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

Os filmes de nitreto de silício, Si_3N_4, podem ser fabricados pela decomposição de silano (SiH_4) na presença de amônia de 900 a 1.100 °C, como mostrado na Equação [12.13]:

$$3SiH_4(g) + 4NH_3(g) \longrightarrow Si_3N_4(s) + 12H_2(g) \qquad [12.13]$$

(a) Que tipo de substância é Si_3N_4? Quais as propriedades características que você espera que essa substância tenha? Quais os tipos de ligação? **(b)** É feita uma proposta para substituir a amônia na Equação 12.13 com o dinitrogênio (N_2) porque o hidrogênio da amônia simplesmente se desprende de qualquer forma. Escreva uma equação balanceada para a reação de formação de Si_3N_4 a partir da reação de SiH_4 com N_2. **(c)** A substituição de NH_3 por N_2 é uma boa idéia? Justifique sua resposta.

Solução

(a) Si_3N_4 é um material cerâmico. Podemos imaginá-lo como sendo semelhante ao carbeto de silício, um sólido covalente (Seção 11.8). Ele deve ter pontos de fusão e ebulição altos e ser muito duro (Tabela 12.4). Uma vez que Si e N são não-metais, a ligação entre eles deve ser covalente polar. **(b)** $3SiH_4(g) + 2N_2(g) \longrightarrow Si_3N_4(s) + 6H_2(g)$ **(c)** Não seria uma boa idéia tentar substituir NH_3 por N_2. Como a ligação entre os átomos de nitrogênio em N_2 é uma ligação tripla muito forte, (Seções 8.9 e 9.8) é improvável que a ligação em N_2 seja reativa sob as condições nas quais SiH_4 estaria sujeito.

A química no trabalho Revestimentos de diamante

Além de ser uma das substâncias mais duras conhecidas, o diamante também é extremamente resistente à corrosão e estável a temperaturas excepcionalmente altas. Até o momento, diamantes comerciais são bastante utilizados para fortalecer ferramentas de corte e de esmerilar. Esses diamantes são incrustados nas ferramentas e não são partes íntimas e uniformes do material.

Os cientistas desenvolveram recentemente procedimentos para aplicar uma camada ultrafina de diamante policristalino em muitos materiais. Esses filmes finos concedem a dureza e a durabilidade do diamante quando em contato com uma variedade de materiais, como vidro, papel, plásticos, metais e dispositivos semicondutores. Imagine um vidro à prova de arranhões; ferramentas de corte que virtualmente não precisam ser amoladas; superfícies que são quimicamente resistentes; sensores de temperatura que operam a altas temperaturas em ambientes rípidos. Como o diamante é compatível com tecidos biológicos, ele pode ser usado para revestir materiais protéticos e biossensores. Quando depositado no silício, os filmes finos de diamante policristalino podem servir como sensores de alta temperatura e ser usados em dispositivos eletrônicos como visores de tela plana (Figura 12.35). Em algumas dessas aplicações o filme deve ser dopado durante a deposição com outro elemento, como o boro, para criar um semicondutor.

Figura 12.35 Imagem obtida em um microscópio da força atômica de filmes finos de diamante depositados no silício. A imagem tem aproximadamente 1 μm ao longo de cada lado no plano dos filmes. A natureza policristalina do filme é evidente. A rugosidade média da superfície (distância média entre picos e depressões) é da ordem de 30 nm.

Um procedimento para gerar filmes de diamante envolve expor uma mistura de gás metano (CH_4) e gás hidrogênio (H_2) à radiação de microondas intensa na presença do objeto a ser revestido. Normalmente, a pressão de gás total é aproximadamente 50 torr e H_2 está presente em grande excesso. Sob condições apropriadas CH_4 decompõe-se, depositando um filme fino de diamante. H_2 dissocia-se em hidrogênio atômico, que reage mais rápido com a grafita do que com o diamante, removendo eficazmente a grafita do filme em crescimento.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 12.1 Neste capítulo consideraremos cinco classes de materiais: cristais líquidos, polímeros, biomateriais, cerâmicas e filmes finos. **Cristal líquido** é uma substância que exibe uma ou mais fases organizadas na temperatura acima do ponto de fusão do sólido. Em uma **fase líquida cristalina nemática**, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção comum, mas as pontas das moléculas não. Em uma **fase líquida cristalina esmética**, as pontas das moléculas estão alinhadas, de tal forma que as moléculas formam folhas. As fases líquidas cristalinas nemática e esmética geralmente são compostas de moléculas com formas regularmente rígidas e alongadas, com grupos polares ao longo das moléculas para ajudar a reter o alinhamento relativo por interações dipolo–dipolo. A **fase líquida cristalina colestérica** é composta de moléculas que se alinham como na fase líquida cristalina nemática, mas com cada molécula torcida em relação às respectivas vizinhas, para formar uma estrutura helicoidal.

Seção 12.2 Os **polímeros** são moléculas de massa molecular alta formadas pela união de grande número de moléculas, chamadas **monômeros**. Em uma reação de **polimerização por adição**, as moléculas formam novas ligações pela abertura de ligações existentes. O polietileno forma-se, por exemplo, quando as ligações duplas carbono–carbono do etileno se rompem. Em uma **reação de polimerização por condensação**, os monômeros são unidos pela eliminação de pequenas moléculas. Os vários tipos de náilon são formados, por exemplo, pela remoção de uma molécula de água de uma amina e um ácido carboxílico. Um polímero formado a partir de dois monômeros diferentes é chamado de **copolímero**.

Os **plásticos** são materiais que podem ser fabricados em várias formas, em geral pela aplicação de calor e pressão. Os polímeros **termoplásticos** podem ser remodelados, talvez por aquecimento, enquanto os **plásticos termocurados** são transformados em objetos por um

processo químico irreversível e não podem ser facilmente remodelados. **Elastômero** é um material que exibe comportamento elástico, isto é, ele retorna a sua forma original após ser esticado ou dobrado.

Quase todos os polímeros são amorfos, mas alguns materiais possuem certo grau de **cristalinidade**. Para determinada composição química, a cristalinidade depende da massa molecular e do grau de ramificações ao longo da cadeia principal do polímero. O polietileno de alta densidade, por exemplo, com poucas ramificações e massa molecular alta, tem grau de cristalinidade mais alto que o polietileno de baixa densidade, que tem massa molecular mais baixa e grau de ramificações alto. As propriedades poliméricas são também bem afetadas pela **reticulação**, na qual as cadeias curtas de átomos conectam-se às cadeias longas do polímero. A borracha é reticulada por cadeias curtas de átomos de enxofre no processo chamado **vulcanização**.

Seção 12.3 Biomaterial é qualquer material que tem aplicação biomédica. Os biomateriais normalmente estão em contato com tecidos e fluidos do organismo. Devem ser **biocompatíveis**, o que significa que eles não são tóxicos nem causam reação inflamatória. Eles devem atender a exigências físicas, como confiabilidade a longo termo, durabilidade e flexibilidade ou dureza, dependendo da aplicação. Eles devem também atender a exigências químicas de não-reatividade em ambiente biológico, ou de biodegradabilidade. Os biomateriais são geralmente polímeros com propriedades especiais equilibradas com a aplicação.

Biomateriais têm muitas aplicações cardiovasculares (isto é, relativos ao coração, ao sangue e às artérias sangüíneas). Os implantes de válvulas cardíacas são freqüentemente dispositivos mecânicos. A apresentação de uma superfície lisa é importante para reduzir a coagulação sangüínea e a perda de hemácias. Os implantes vasculares são geralmente construídos de Dracon™, um material poliéster que se integra com os tecidos vizinhos. O tecido artificial é crescido em armações, que mantêm as células no lugar e promovem a diferenciação das células. Os dispositivos de substituição de juntas, como de bacia ou joelho, envolvem partes móveis que podem integrar-se com os ossos vizinhos para desenvolver resistência. As juntas de bolas metálicas encaixam-se dentro de ventosas formadas de materiais poliméricos de massa molecular muito alta como o polietileno.

Seção 12.4 As **cerâmicas** são sólidos inorgânicos com estabilidade térmica em geral alta, normalmente formados por ligações em redes tridimensionais. A ligação nas cerâmicas pode ser covalente ou iônica, e as cerâmicas podem ser cristalinas ou amorfas. O processamento das cerâmicas geralmente começa com a formação de partículas muito pequenas, de tamanho uniforme, pelo **processo sol-gel**. As partículas são, então, comprimidas e aquecidas a altas temperaturas. Elas coalescem pelo processo conhecido como sinterização. As cerâmicas podem se tornar mais robustas e menos sujeitas à quebra quando formam **compósitos**, nos quais fibras cerâmicas são adicionadas ao material cerâmico antes do processamento.

Seção 12.5 A **supercondutividade** envolve um material capaz de conduzir corrente elétrica sem nenhuma resistência aparente quando resfriado abaixo de sua **temperatura de transição da supercondutividade,** T_c. Desde a descoberta do fenômeno em 1911, o número de materiais supercondutores tem aumentado constantemente. Entretanto, até recentemente, todos os valores de T_c estavam abaixo de aproximadamente 25 K. Um importante desenvolvimento recente é a descoberta da **supercondutividade a alta temperatura** em determinados óxidos complexos. As **cerâmicas supercondutoras** como $YBa_2Cu_3O_7$ são capazes de exibir supercondutividade a temperaturas mais altas que aquelas para quaisquer supercondutores não-cerâmicos. Além disso, recentemente, verificou-se que outras classes de compostos têm valores de T_c relativamente altos.

Seção 12.6 Um **filme fino** é uma camada muito fina de substância cobrindo substrato. Os filmes finos podem ser fabricados por **deposição a vácuo**, na qual um material é vaporizado ou evaporado em certa superfície; por **emissão**, na qual uma alta voltagem é usada para gerar átomos energéticos do material a ser depositado; ou por **deposição por vapor químico**, no qual uma reação química envolvendo substância na fase de vapor ocorre em uma superfície, formando um revestimento estável e aderente.

Exercícios

Cristais líquidos

12.1 De que forma uma fase líquida cristalina nemática e um líquido ordinário são os mesmos e de que forma suas propriedades físicas diferem?

12.2 Contrastando com os líquidos ordinários, diz-se que os cristais líquidos possuem 'organização'. O que isso significa?

12.3 Descreva o que ocorre em nível molecular à medida que uma substância passa da fase sólida para a líquida cristalina nemática e para a fase líquida isotrópica (normal) com aquecimento.

12.4 Quais as observações feitas por Reinitzer sobre o benzoato de colesterila sugerindo que essa substância possuiria uma fase líquida cristalina?

12.5 As moléculas mostradas na Figura 12.4 possuem grupos polares (isto é, grupamentos de átomos que dão origem a momentos dipolo de tamanhos consideráveis nas moléculas). Como a presença de grupos polares pode fortalecer a tendência em direção à formação de um cristal líquido?

12.6 As fases líquidas cristalinas tendem a ser mais viscosas que as fases líquidas isotrópicas, ou normais, da mesma substância. Por quê?

12.7 Diz-se que a fase líquida cristalina esmética pode ser mais bem organizada que a nemática. Em que sentido isso é verdadeiro?

12.8 Uma das substâncias líquidas cristalinas mais eficientes empregadas em LCDs (visores de cristal líquido) é a molécula.

$$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH{-}\underset{CH_2-CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{CH\quad\quad CH}}{-}\underset{CH_2-CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{CH\quad\quad CH}}{-}C{\equiv}N$$

Comparando essa estrutura com as fórmulas estruturais e modelos mostrados na Figura 12.4, descreva as características da molécula que promovem o comportamento de líquido cristalino.

12.9 Descreva como uma fase líquida cristalina colestérica difere de uma fase nemática.

12.10 Normalmente ocorre de uma substância possuir uma fase líquida cristalina esmética exatamente acima do ponto de fusão, passando para uma fase líquida cristalina nemática a temperatura mais alta. Explique esse tipo de comportamento em termos das idéias desenvolvidas no Capítulo 11, relacionando energias moleculares com temperatura.

Polímeros

12.11 A estrutura do decano é mostrada no "Como fazer 12.1". O decano não é considerado um polímero, o polietileno é. Qual a distinção?

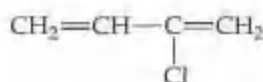
12.12 O que é um monômero? Dê três exemplos de monômeros, tomados dos exemplos apresentados neste capítulo.

12.13 Um éster é um composto formado por reação de condensação entre ácido carboxílico e álcool. Use o índice para encontrar a abordagem sobre ésteres no Capítulo 25 e dê um exemplo de uma reação formando um éster. Como esse tipo de reação pode ser estendido para formar um polímero (um poliéster)?

12.14 Escreva uma equação química para a formação de um polímero, por meio de reação por condensação, de monômeros de ácido succínico ($HOOCCH_2CH_2COOH$) e etilenodiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$)

12.15 Desenhe a estrutura do(s) monômero(s) empregado(s) para formar cada um dos seguintes polímeros mostrados na Tabela 12.1:
(a) cloreto de polivinila; **(b)** náilon 6,6 **(c)** tereftalato de polietileno

12.16 Escreva a equação química que representa a formação de **(a)** policloropreno a partir do cloropreno.

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

(o policloropreno é usado como lacres de pavimentos de rodovias, juntas de expansão, esteiras de transporte e revestimentos de fios e cabos); **(b)** poliacrilonitrila a partir de acrilonitrila.

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$$

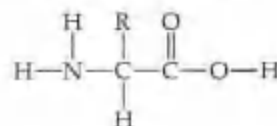
(a poliacrilonitrila é usada em móveis domésticos, linhas para artesanato, roupas e muitos outros itens).

12.17 O náilon Nomex™, um polímero de condensação, tem a seguinte estrutura:

$$\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-C_6H_4-NH-\right]_n$$

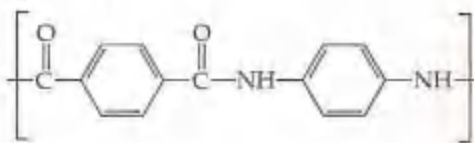
Desenhe as estruturas dos dois monômeros que fornecem o Nomex™.

12.18 As proteínas são polímeros formados por reações por condensação de aminoácidos, que têm a estrutura geral:

$$H-\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

Nessa estrutura, R representa $-H$, $-CH_3$ ou outro grupo de átomos. Desenhe a estrutura geral para um polímero de ácido poliamino formado pela polimerização por condensação da molécula mostrada neste exercício.

12.19 Além da condensação de ácidos dicarboxílicos com diaminas, como mostrado na Equação 12.3, os náilons podem também ser formados pelas reações por condensação de ácidos aminocarboxílicos com eles próprios. O náilon 4, por exemplo, é formado pela policondensação de ácido 4-aminobutírico ($NH_2CH_2CH_2CH_2COOH$). Escreva uma equação química para mostrar a formação do náilon 4 a partir desse monômero.

12.20 O Kevlar™, um polímero de alto desempenho, tem a seguinte estrutura:

$$\left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-C_6H_4-NH-\right]_n$$

Escreva as fórmulas estruturais para as duas substâncias que são condensadas para formar esse polímero.

12.21 Quais as características estruturais que fazem um polímero ser flexível? Explique como a ligação cruzada afeta as propriedades físicas e químicas dele.

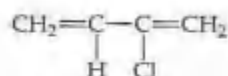
12.22 Quais características estruturais fazem com que o polietileno de alta densidade seja mais denso que o polietileno de baixa densidade?

12.23 As altas massas moleculares e o alto grau de cristalinidade são sempre propriedades desejáveis de um polímero? Justifique sua resposta.

12.24 Descreva brevemente cada um dos seguintes termos: **(a)** elastômero; **(b)** termoplástico; **(c)** plástico termocurado; **(d)** plastificador.

Biomateriais

12.25 O neopreno é um polímero do clorobutadieno:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

O polímero pode ser usado para formar tubo flexível resistente ao ataque químico de uma variedade de reagentes químicos. Suponha que seja proposto usar o tubo de neopreno como revestimento de fios que vão ao coração a partir de um marcapasso implantado. Quais perguntas você faria para determinar se ele poderia ser adequado para tal aplicação?

12.26 Com base na estrutura mostrada na Tabela 12.1 para o poliestireno e o poliuretano, qual dessas duas classes de polímeros você esperaria formar a interface mais eficiente com sistemas biológicos? Justifique sua resposta.

12.27 Os pacientes que recebem implantes vasculares formados a partir de material polimérico como o Dracon™ são aconselhados a tomar medicamentos anticoagulantes de forma contínua para prevenir coágulos sangüíneos. Por quê? Que melhorias em tais implantes vasculares seriam necessárias para fazer com que essa precaução fosse desnecessária?

12.28 Vários anos atrás uma companhia biomédica produziu e comercializou um novo e eficiente implante de válvula cardíaca. Entretanto, mais tarde ela foi retirada do mercado porque os pacientes que as usavam sofreram perdas severas de hemácias. Descreva as propriedades da válvula que poderiam ter sido responsáveis por esse resultado.

12.29 As células da pele do corpo não se diferenciam quando elas são simplesmente colocadas em meio de cultura de tecidos, isto é, elas não se organizam dentro da estrutura da pele, com diferentes camadas e diferentes tipos de célula. O que é necessário para fazer com que tal diferenciação ocorra? Indique as exigências mais importantes em qualquer material usado.

12.30 Se você tentasse fazer crescer células de pele em um meio que produza uma armação apropriada para as células e tivesse apenas dois tecidos disponíveis, um feito de poliéster e outro de polietilenotetraftalato (Tabela 12.1), qual você escolheria para seus experimentos? Justifique sua resposta.

Cerâmicas

12.31 Os metais, como Al ou Fe, e muitos plásticos são recicláveis. Com exceção de vários vidros, tais como garrafas de vidro, os materiais cerâmicos em geral não são recicláveis. Quais as características das cerâmicas que as fazem mais vagarosamente recicláveis?

12.32 Você tem dois objetos sólidos, um formado a partir de um material cerâmico e outro, a partir de um metal, que são muito parecidos. Quando eles caem de uma altura de 10 pés em uma superfície de concreto, um estilhaça-se em muitos pedaços, alguns deles com extremidades cortantes. O outro sofre uma grande pancada e divide-se em duas partes. **(a)** Qual deles tem maior probabilidade de ser cerâmica e qual de ser metal? **(b)** Por que os dois materiais diferem no comportamento?

12.33 Por que a formação de partículas de tamanho e formas uniformes é importante para muitas aplicações dos materiais cerâmicos?

12.34 Descreva os passos químicos gerais em um processo sol-gel, começando com $Zr(s)$ e $CH_3CH_2OH(l)$. Indique se cada passo é uma reação de oxidação–redução (recorra à Seção 4.4), reação por condensação ou outro processo.

12.35 Hastes reforçadoras de aço são necessárias quando se usa concreto como piso em rodovias ou na construção de um prédio. Descreva a analogia entre essa prática e a formação de compósitos cerâmicos. O que a analogia sugere sobre a forma e o tamanho adequados do material compósito adicionado? Por que essa é a forma adequada?

12.36 As durezas de várias substâncias, de acordo com a escala conhecida como valor Knoop, são como seguem:

Substância	Valor Knoop
Ag	60
$CaCO_3$	135
MgO	370
Vidro de barrilha–carbonato de cálcio	530
Cr	935
ZrB_2	1.550
Al_2O_3	2.100
TaC	2.000

Quais dos materiais desta lista você classificaria como cerâmica? Qual foi seu critério para fazer essa classificação? A classificação como cerâmica correlaciona-se

com a dureza de Knoop? Se você acha que sim, a dureza por si só é um critério suficiente para determinar se uma substância é uma cerâmica? Justifique sua resposta.

12.37 O carbeto de silício, SiC, tem a estrutura tridimensional mostrada na figura.

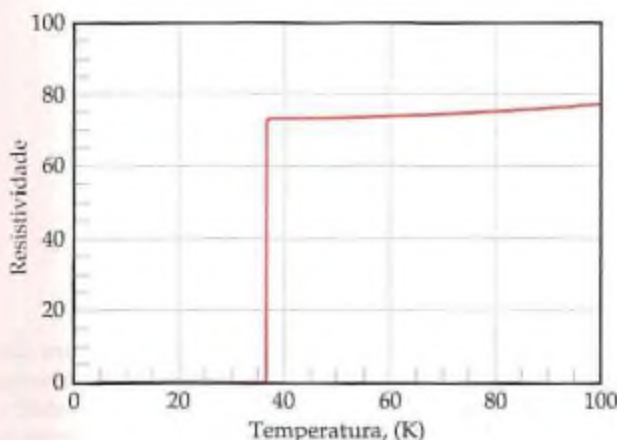
Descreva como as ligações e a estrutura do SiC levam à sua grande estabilidade térmica (a 2.700 °C) e à excepcional dureza.

12.38 Quais as características estruturais que as quatro substâncias cerâmicas listadas na Tabela 12.4 têm em comum, e como essas características explicam as propriedades lá listadas, especialmente os altos pontos de fusão e dureza?

Supercondutividade

12.39 A que o termo *supercondutividade* se refere? Por que os materiais supercondutores podem ser valiosos?

12.40 Discuta a diferença entre um excelente condutor metálico de eletricidade (como a prata) e uma substância supercondutora (como Nb_3Sn) abaixo de sua temperatura de transição de supercondutor.

12.41 O gráfico a seguir mostra a resistividade de MgB_2 em função da temperatura na região em torno de 4 K a 100 K. Qual o significado da queda brusca na resistividade abaixo de 40 K?

12.42 **(a)** O que é temperatura de transição da supercondutividade, T_c? **(b)** A descoberta por Müller e Bednorz da supercondutividade em uma cerâmica de óxido de cobre a 35 K levantou uma frenética escalada entre os físicos e os químicos para descobrir materiais que exibem supercondutividade a temperaturas mais altas. Qual o significado de atingir valores de T_c acima de 77 K?

12.43 Os materiais cerâmicos supercondutores têm algumas limitações como condutores elétricos quando comparados com um condutor ordinário como um fio de cobre. Quais são algumas dessas limitações?

12.44 Por que uma substância não condutora não seria uma boa candidata à supercondutividade?

Filmes finos

12.45 Uma das exigências em muitas aplicações de filmes finos é que eles devem aderir fortemente ao substrato inferior. Das forças abordadas no texto, qual deve levar à aderência do filme?

12.46 Liste as características que um filme fino deve possuir se ele tiver aplicação útil.

12.47 Quais propriedades do filme fino ilustrado na Figura 12.31 são importantes para a função nessa aplicação em particular?

12.48 Liste os principais métodos empregados para a fabricação de filmes finos. Qual deles envolve uma variação química líquida ao prosseguir dos materiais de partida para o filme aplicado?

Exercícios adicionais

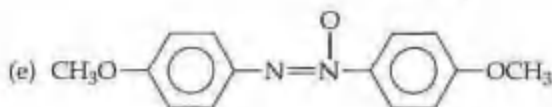
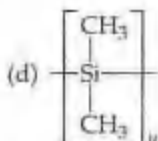
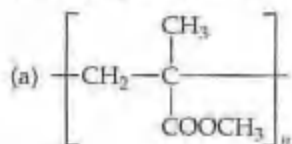
12.49 Quais propriedades da molécula de líquido cristalino nemático típico são mais prováveis de provocar a reorientação quando ela é colocada em um campo elétrico que é perpendicular ao sentido de orientação das moléculas?

12.50 O teflon™ é um polímero formado pela polimerização de $F_2C=CF_2$. Desenhe a estrutura de uma seção desse polímero. Que tipo de reação por polimerização é necessária para formá-lo?

12.51 Classifique cada uma das seguintes substâncias como cerâmica, polímero ou cristal líquido.

(a) $-[CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)]_n-$ (b) $LiNbO_3$

(c) SiC (d) $-[Si(CH_3)_2]_n-$

(e) $CH_3O-C_6H_4-N=N(O)-C_6H_4-OCH_3$

12.52 A faixa de temperatura na qual um líquido possui comportamento de líquido cristalino é bastante estreita (para exemplos, veja Figura 12.4). Por quê?

12.53 As cerâmicas geralmente são quebradiças, sujeitas a defeito por fraturas e estáveis a altas temperaturas. Em contraste, os plásticos são deformáveis sob esforço e têm estabilidade térmica limitada. Discuta essas diferenças em termos de as estruturas e ligações nas duas classes de materiais.

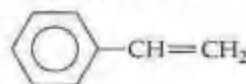
12.54 Um relógio com um visor de cristal líquido não funciona corretamente quando é exposto a temperaturas muito baixas durante uma viagem para a Antártica. Explique por que o LCD (visor de cristal líquido) pode não funcionar bem a temperatura baixa.

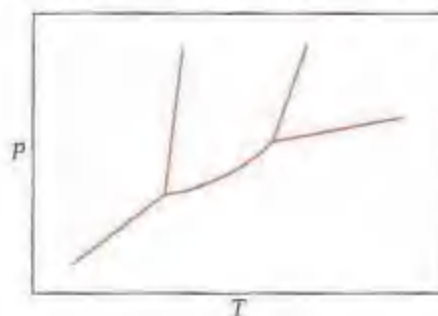
12.55 Suponha que um material líquido cristalino como o benzoato de colesterila é aquecido até bem acima de sua faixa líquida cristalina e, a seguir, resfriado. No resfriamento, a amostra inesperadamente permanece límpida até que ela atinja uma temperatura exatamente abaixo do ponto de fusão, no momento no qual ele se solidifica. Qual explicação você pode dar para esse comportamento?

[12.56] Usando o índice do texto para encontrar informações sobre ligações metálicas, compare as estruturas de cerâmica como Al_2O_3 e outras listadas na Tabela 12.4 com as estruturas dos metais e explique por que os materiais cerâmicos são mais duros.

12.57 O revestimento da ventosa do acetábulo que recebe a junta de bola em uma substituição de bacia é composto de polietileno com massa molecular extremamente elevada. Com base na discussão de polímeros de polietileno na Seção 12.2, determine algumas das propriedades gerais desse material. Quais as propriedades que são de particular importância nessa aplicação? Quais exigências existem no atrito entre a bola metálica e a superfície polimérica?

12.58 Escreva as equações balanceadas para descrever: **(a)** a *formação de um filete de carbeto de silicone* por decomposição térmica em dois estágios do poli(dimetilsilano) (duas equações); **(b)** a formação de um filme fino de nióbio pela decomposição térmica de $NbBr_5$ em uma superfície quente sob uma atmosfera de H_2; **(c)** a formação de $Si(OCH_2CH_3)_4$ pela reação de $SiCl_4$ com álcool etílico; **(d)** a polimerização do estireno (mostrada a seguir) para formar o poliestireno.

$C_6H_5-CH=CH_2$

12.59 A ligação de hidrogênio entre a cadeia de poliamida tem importante papel na determinação das propriedades de um náilon como o náilon 6,6 (Tabela 12.1). Desenhe as fórmulas estruturais para duas cadeias adjacentes do náilon 6,6 e mostre onde as ligações de hidrogênio poderiam ocorrer entre elas.

[12.60] Uma substância líquida cristalina tem o diagrama de fases mostrado na figura. Por analogia com o diagrama de fases para uma substância líquida não-cristalina (Seção 11.6), identifique a fase presente em cada área.

[12.61] Na fabricação de circuitos microeletrônicos, um condutor cerâmico como $TiSi_2$ é empregado para conectar várias regiões de um transistor com o mundo exterior, particularmente fios de alumínio. O $TiSi_2$ é depositado como um filme fino por deposição de vapor químico, no qual $TiCl_4(g)$ e $SiH_4(g)$ reagem na superfície de Si. Escreva uma equação química balanceada para a reação, supondo que os outros produtos sejam H_2 e HCl. Por que $TiSi_2$ deve comportar-se melhor como um interconector condutor em Si do que um metal como Cu?

[12.62] Indique a natureza do filme formado pela decomposição térmica em uma superfície quente de cada um dos itens seguintes: **(a)** SiH_4 com H_2 como um gás transportador, na presença de CO_2 (CO é um produto); **(b)** $TiCl_4$ na presença de vapor de água; **(c)** $GeCl_4$ na presença de H_2 como um gás transportador.

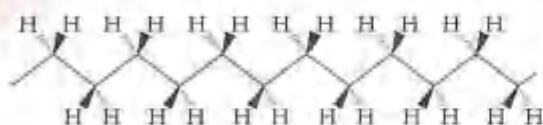
Exercícios cumulativos

[12.63] Enquanto filmes finos de óxidos metálicos podem ser formados por deposição a vácuo, uma regra geral é a de que compostos inorgânicos tendo componentes aniônicos com nomes terminando em *-ito* ou *-ato* não podem ser depositados a vácuo com sucesso. Por que isso acontece?

[12.64] Empregando os valores de energia de ligação relacionados na Tabela 8.4, estime a variação de entalpia molar ocorrendo com **(a)** a polimerização do etileno; **(b)** a formação do náilon 6,6; **(c)** a formação do tetraftalato de polietileno (PET).

[12.65] Apesar de o polietileno poder ser torcido e virado de maneiras aleatórias, como ilustrado na Figura 12.9, a forma mais estável é a linear com o esqueleto de carbono orientado como mostrado na figura a seguir:

H H H H H H H H H H H H

H H H H H H H H H H H H

(a) Qual a hibridização dos orbitais em cada átomo de carbono? Quais os ângulos de ligação esperados?
(b) O objeto sólido na forma de 'V' na figura indica as ligações a partir do átomo de carbono que saem do plano da página, os objetos pontilhados em forma de 'V' indicam as ligações que se localizam atrás do plano da página. Agora imagine que o polímero é o polipropileno em vez do polietileno. Desenhe estruturas para o polipropileno nas quais (i) todos os grupos CH_3 localizam-se nos mesmos lados do plano do papel (essa forma é chamada polipropileno isotático); (ii) os grupos CH_3 localizam-se em lados alternados do plano (polipropileno sindiotático); ou (iii) os grupos CH_3 estão distribuídos aleatoriamente em qualquer dos dois lados (polipropileno atático). Qual dessas formas você esperaria ter a mais alta cristalinidade e o mais alto ponto de fusão, e quais os mais baixos? Explique em termos de interações intermoleculares e formas espaciais moleculares.
(c) As fibras de polipropileno têm sido empregadas em vestuário de atletas. O produto é conhecido como sendo superior às roupas de algodão ou poliéster em 'drenar' o suor do corpo para fora através do tecido. Explique a diferença entre o polipropileno e o poliéster ou algodão (o qual tem muitos grupos –OH ao longo da cadeia molecular), em termos de interações intermoleculares com a água.

[12.66] Na cerâmica supercondutora $YBa_2Cu_3O_7$, qual é o estado de oxidação médio do cobre, supondo que Y e Ba estão em seus estados de oxidação esperados? O ítrio pode ser substituído por um elemento lantanídeo e o Ba por outros elementos similares sem modificar fundamentalmente as propriedades supercondutoras do material. Entretanto, a substituição geral do cobre por qualquer outro elemento leva à perda da supercondutividade. Em quais aspectos a estrutura eletrônica do cobre é diferente das dos outros dois elementos metálicos no composto?

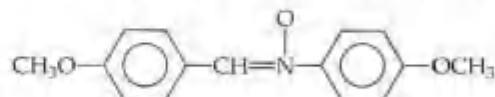
[12.67] Em um experimento no qual um filme fino de diamante foi formado pela decomposição por microondas de CH_4 na presença de H_2, a pressão total do gás era 90 torr à temperatura de 850 °C. A razão de H_2 para CH_4 era 40. **(a)** Calcule a massa molar média do gás e sua densidade sob as condições do experimento. **(b)** Supondo que a área superficial efetiva a ser coberta com o filme seja de 1 cm^2, que a espessura do filme seja 2,5 μm e que a eficiência de conversão de CH_4 em diamante na decomposição seja 0,5%, qual é o volume de gás consumido na fabricação do filme? (A densidade do diamante é 3,51 g/cm^3.)

[12.68] Descobre-se que uma amostra de óxido supercondutor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ contém 14,99% de oxigênio em massa. **(a)** Supondo que todos os outros elementos estejam presentes na relação representada na fórmula, qual é o valor de x na fórmula? **(b)** Qual(ais) dos elementos metálicos no composto é (ou são) mais provável(is) de ter cargas médias fracionárias? Justifique sua resposta. **(c)** Qual dos íons metálicos na substância é mais provável de ter o maior raio iônico? Qual terá o menor?

[12.69] **(a)** No polímero polidimetilsilano mostrado na página 432, quais ligações têm a menor energia média de ligação? **(b)** Na conversão térmica do polidimetilsilano para a substância polimérica mostrada na página 432, quais ligações são mais prováveis de ser rompidas primeiro com o aquecimento do material? **(c)** Após essa primeira etapa de rompimento de ligação, qual a próxima etapa a ocorrer para se chegar ao produto polimérico mostrado? Empregando os valores de entalpia média de ligação na Tabela 8.4, estime a variação de entalpia total nessa etapa final.

[12.70] Considere o *para*-azoxianisol, que é um cristal líquido nemático na faixa de temperatura entre 21 °C e 47 °C:

O

CH_3O— —CH=N— —OCH_3

(a) Escreva a estrutura de Lewis para essa molécula, mostrando todos os pares de elétrons solitários, bem como as ligações. **(b)** Descreva os orbitais híbridos empregados por cada um dos dois átomos de nitrogênio. Quais os valores esperados para os ângulos de ligação ao redor do átomo de nitrogênio que está ligado ao oxigênio? **(c)** A substituição de um dos grupos — OCH_3 no *para*-azoxianisol por um grupo — $CH_2CH_2CH_2CH_3$ faz com que o ponto de fusão da substância caia; a faixa de cristal líquido muda para 19 °C a 76 °C. Explique por que essa substituição produz as variações observadas nas propriedades. **(d)** Como você espera que a densidade do *para*-azoxianisol varie com a fusão a 117 °C? Ao passar do estado nemático para o estado líquido isotrópico a 137 °C? Justifique sua resposta.

Capítulo 13

Propriedades das Soluções

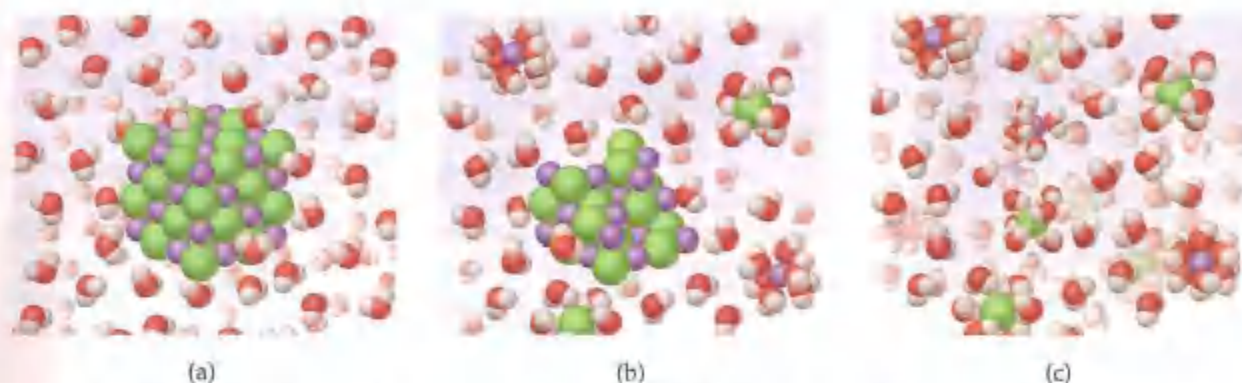



Figura 13.1 Ilustração esquemática do processo de dissolução de um sólido iônico em água. (a) A substância sólida é hidratada pelas moléculas de água, com os átomos de oxigênio das moléculas de água orientados em direção aos cátions e os hidrogênios orientados em direção aos ânions. (b, c) À medida que o processo de dissolução continua, os íons individuais são removidos da superfície do sólido e tornam-se espécies completamente hidratadas separadas na solução.

os íons das substâncias nos estados líquido e sólido sofrem forças atrativas intermoleculares que os mantêm juntos. As forças intermoleculares agem também entre partículas de soluto e em moléculas de solventes.

Quaisquer dos vários tipos de forças intermoleculares que abordamos no Capítulo 11 podem agir entre partículas do soluto e do solvente em uma solução. Forças íon–dipolo, por exemplo, predominam em soluções de substâncias iônicas em água. Forças de dispersão, por outro lado, predominam quando uma substância apolar como C_7H_{16} se dissolve em uma outra apolar como CCl_4. Além disso, um fator muito importante que determina se uma solução se forma é a intensidade relativa das forças intermoleculares entre as partículas do soluto e do solvente.

As soluções se formam quando as forças atrativas entre as partículas do soluto e do solvente possuem módulos comparáveis em magnitude com as que existem entre as partículas do soluto ou entre as partículas do solvente. Por exemplo, a substância iônica NaCl se dissolve rapidamente em água porque as interações atrativas entre os íons e as moléculas polares de H_2O superam a energia de rede de NaCl(*s*). Examinemos esse processo de dissolução mais de perto, prestando atenção nessas forças atrativas.

Quando NaCl é adicionado à água (*Figura 13.1*), as moléculas de água se orientam na superfície dos cristais de NaCl. A extremidade positiva do dipolo da água é orientada no sentido dos íons Cl^-, e a extremidade negativa do dipolo da água é orientada no sentido dos íons Na^+. As atrações íon–dipolo entre os íons e as moléculas de água são suficientemente fortes para puxar os íons de suas posições no cristal.

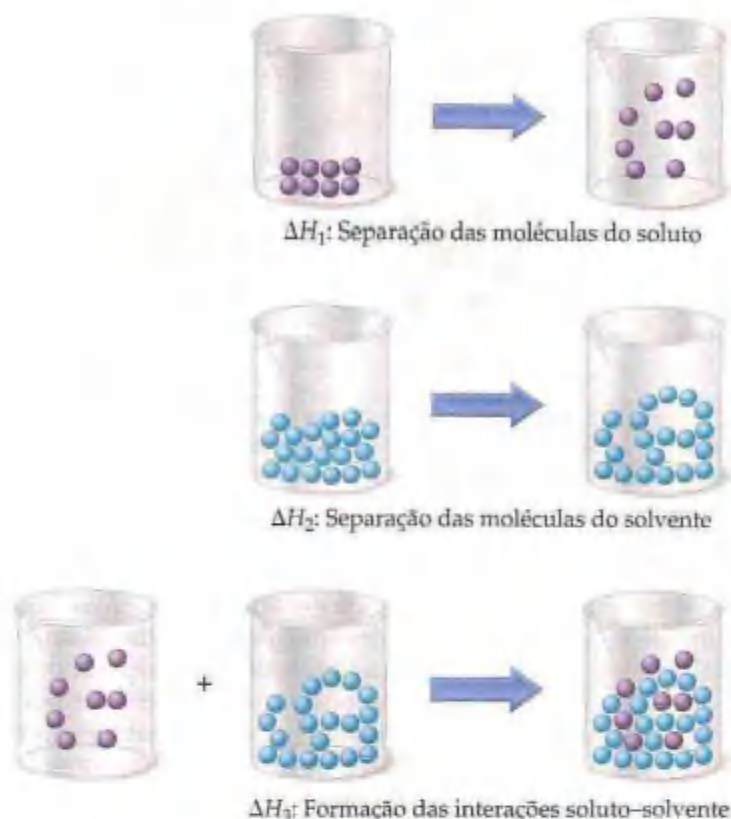
Uma vez separados do cristal, os íons Na^+ e Cl^- são cercados por moléculas de água, como mostrado nas figuras 13.1 (b e c) e 13.2. Tais interações entre moléculas de soluto e de solvente são conhecidas como **solvatação**. Quando o solvente é a água, as interações são conhecidas como **hidratação**.

Figura 13.2 Íons Na^+ e Cl^- hidratados. Os lados negativos do dipolo da água apontam em direção aos íons positivos, e os lados positivos apontam em direção ao íon negativo.

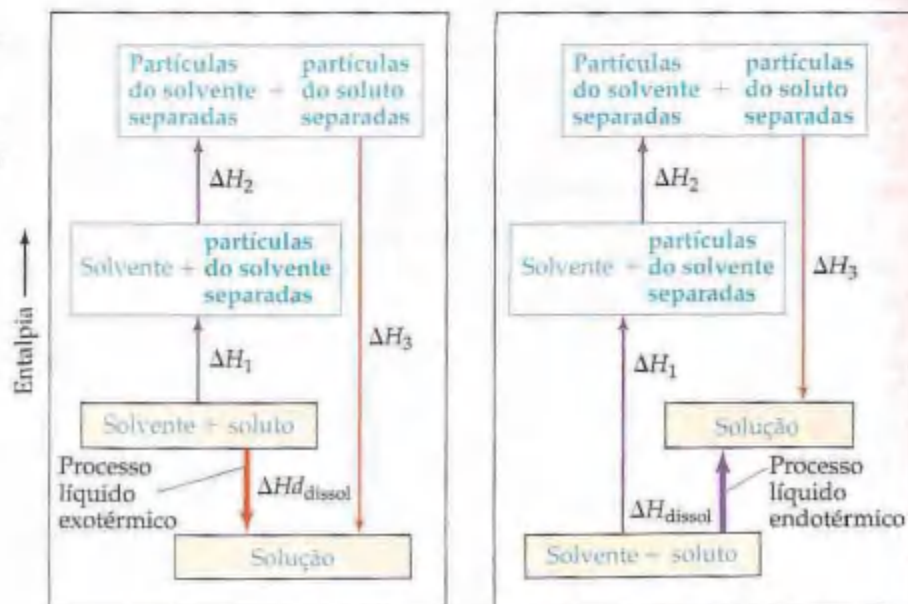
Mudanças de energia e formação de solução

O cloreto de sódio se dissolve em água porque as moléculas de água têm atração suficiente para que os íons de Na^+ e Cl^- superem a atração mútua desses dois íons no cristal. Para formar uma solução aquosa de NaCl, as moléculas de água devem se separar umas das outras para formar espaços no solvente que serão ocupados pelos íons Na^+ e Cl^-. Assim, podemos considerar a energia total da formação da solução tendo três componentes, ilustrados esquematicamente na Figura 13.3. A variação de entalpia total na formação da solução, ΔH_{dissol}, é a soma dos três termos:

$$\Delta H_{dissol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad [13.1]$$

Figura 13.3 Descrição das três contribuições de entalpias ao calor total de dissolução de um soluto. Como observado no texto, ΔH_1 e ΔH_2 representam os processos endotérmicos, necessitando de uma absorção de energia, enquanto ΔH_3 representa um processo exotérmico.

A Figura 13.4 descreve a variação de entalpia associada a cada um desses componentes. A separação das partículas do soluto entre si demanda uma absorção de energia para superar suas interações atrativas (por exemplo, a separação de íons Na^+ e Cl^-). O processo é, portanto, endotérmico ($\Delta H_1 > 0$). A separação das moléculas de solvente para acomodar o soluto também requer energia ($\Delta H_2 > 0$). O terceiro componente resulta das interações atrativas entre o soluto e o solvente e é exotérmico ($\Delta H_3 < 0$).

Como mostrado na Figura 13.4, os três termos de entalpia na Equação 13.1 podem se somar para chegar a uma soma negativa ou positiva. Dessa forma, a formação de uma solução pode tanto ser exotérmica quanto endotérmica. Por exemplo, quando o sulfato de magnésio, $MgSO_4$, é adicionado à água, a solução resultante fica bem quente: $\Delta H_{dissol} = -91{,}2$ kJ/mol. Em contraste, a dissolução de nitrato de amônia (NH_4NO_3) é endotérmica: $\Delta H_{dissol} = 26{,}4$ kJ/mol. Essas substâncias particulares têm sido usadas para fazer bolsas de calor instantâneo e de gelo utilizadas

Figura 13.4 Análise das variações de entalpia acompanhando um processo de dissolução. Os três processos são ilustrados na Figura 13.3. O diagrama à esquerda ilustra um processo líquido exotérmico ($\Delta H_{dissol} < 0$); o da direita mostra um processo líquido endotérmico ($\Delta H_{dissol} > 0$).

ATIVIDADE
Entalpia da solução

para o tratamento de ferimentos de atletas (Figura 13.5). As bolsas consistem em um saco de água e um produto químico seco, $MgSO_4$, para as bolsas quentes e NH_4NO_3 para as bolsas frias. Quando a bolsa é comprimida, o lacre que separa o sólido da água é quebrado e é formada uma solução, aumentando ou diminuindo a temperatura.

No Capítulo 5 aprendemos que a variação de entalpia em um processo pode fornecer informação sobre a extensão pela qual um processo pode ocorrer. (Seção 5.4) Os processos que são exotérmicos tendem a ocorrer espontaneamente. Uma solução não se formará se o ΔH_{dissol} for demasiadamente endotérmico. A interação solvente–soluto deve ser suficientemente forte para fazer com que o ΔH_3 possua ordem de grandeza comparável com $\Delta H_1 + \Delta H_2$. É por isso que solutos iônicos como NaCl não se dissolvem em líquidos apolares como a gasolina. As moléculas de hidrocarboneto apolares da gasolina sofreriam apenas interações atrativas fracas com os íons, e essas interações não compensariam as energias necessárias para separar os íons uns dos outros.

Pelo mesmo raciocínio, um líquido polar como a água não forma soluções com um líquido apolar como o octano (C_8H_{18}). As moléculas de água sofrem fortes interações de ligação de hidrogênio umas com as outras. (Seção 11.2) Essas forças atrativas devem ser superadas para dispersar as moléculas de água pelo líquido apolar. A energia necessária para separar as moléculas de H_2O não é recuperada na forma de interações atrativas entre as moléculas de H_2O e de C_8H_{18}.

Figura 13.5 Um pacote de gelo instantâneo, contendo nitrato de amônio, usado para tratar de contusões de atletas. Para ativar o pacote, o recipiente é pressionado com as mãos, rompendo o lacre que separa o NH_4NO_3 sólido da água. O calor de dissolução do NH_4NO_3 é positivo, logo a temperatura da solução diminui.

Formação de solução, espontaneidade e desordem

Quando o tetracloreto de carbono (CCl_4) e o hexano (C_6H_{14}) são misturados, eles se dissolvem um no outro em todas as proporções. Ambas as substâncias são apolares e elas têm pontos de ebulição similares (77°C para CCl_4 e 69°C para C_6H_{14}). Portanto, é razoável supormos que os módulos das forças de interação (forças de dispersão de London) entre as moléculas nas duas substâncias e em sua solução sejam comparáveis. Quando as duas são misturadas, a dissolução acontece espontaneamente, isto é, ocorre sem nenhuma absorção extra de energia de fora do sistema. Dois fatores distintos estão envolvidos nos processos que ocorrem espontaneamente. O mais óbvio é a energia; o outro é a desordem.

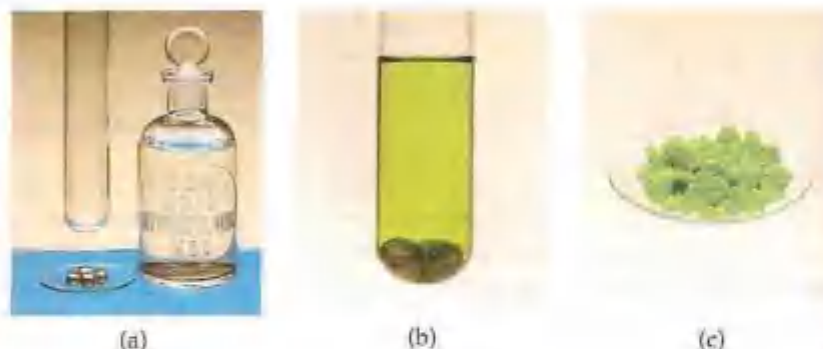
Se você soltar um livro, ele cai no chão devido à gravidade. Em sua altura inicial, ele tem uma energia potencial mais alta que a de quando está no chão. A não ser que seja impedido, o livro cai e, assim, perde energia. Esse fato nos leva ao primeiro princípio básico para a identificação de processos espontâneos e o sentido que eles tomam: *os processos nos quais o conteúdo de energia do sistema diminui tendem a ocorrer espontaneamente*. Processos espontâneos tendem a ser exotérmicos. (Seção 5.4, "Estratégias em química: usando a entalpia como um guia") A alteração tende a ocorrer no sentido que leva a uma energia mais baixa ou a uma entalpia mais baixa para o sistema.

(a)

(b)

Figura 13.6 Formação de uma solução homogênea entre CCl_4 e C_6H_{14} ao se remover a barreira separando os dois líquidos. A solução em (b) é mais desordenada, ou aleatória, em comparação com os líquidos separados antes da formação da solução (a).

Alguns processos, no entanto, não resultam em energia mais baixa para um sistema ou podem até ser endotérmicos e ainda assim ocorrer espontaneamente. Por exemplo, NH_4NO_3 se dissolve facilmente em água, apesar de o processo da solução ser endotérmico. Todos esses processos são caracterizados por um aumento na desordem, ou na aleatoriedade, do sistema. A mistura de CCl_4 e C_6H_{14} fornece um outro exemplo simples. Suponha que possamos de repente remover uma barreira que separa 500 mL de CCl_4 de 500 mL de C_6H_{14}, como na Figura 13.6 (a). Antes de a barreira ser removida, cada líquido ocupa um volume de 500 mL. Todas as moléculas de CCl_4 estão nos 500 mL à esquerda da barreira e todas as moléculas de C_6H_{14} estão nos 500 mL à direita. Quando o equilíbrio é restabelecido após a remoção da barreira, os dois líquidos juntos ocupam um volume de aproximadamente 1.000 mL. A formação de uma solução homogênea aumenta a desordem, ou a aleatoriedade, porque as moléculas de cada substância estão agora misturadas e distribuídas em um volume duas vezes maior que o que elas ocupavam antes da mistura. A quantidade de desordem no sistema é

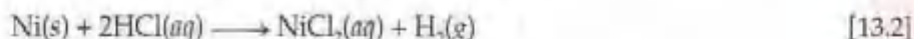
Figura 13.7 (a) Níquel metálico e ácido clorídrico. (b) O níquel reage lentamente com o ácido clorídrico, formando $NiCl_2(aq)$ e $H_2(g)$. (c) O $NiCl_2\cdot6H_2O$ é obtido quando a solução de (b) é evaporada até a secura.

dada pela grandeza termodinâmica chamada **entropia**. Esse exemplo ilustra o segundo princípio básico: *os processos nos quais a desordem (entropia) do sistema aumenta tendem a ocorrer espontaneamente.*

Quando moléculas de diferentes tipos são colocadas juntas, ocorre espontaneamente uma mistura e, na seqüência, um aumento na desordem, a não ser que as moléculas sejam impedidas por forças intermoleculares suficientemente fortes ou por barreiras físicas. Dessa forma, gases se misturam e se expandem espontaneamente exceto se forem impedidos por seus recipientes; nesse caso, as forças intermoleculares são muito fracas para refrear as moléculas. No entanto, como ligações fortes mantêm os íons de sódio e de cloreto unidos, o cloreto de sódio não se dissolve espontaneamente em gasolina.

Abordaremos processos espontâneos mais uma vez no Capítulo 19. Consideraremos, na ocasião, o equilíbrio entre as tendências no sentido da entalpia mais baixa e no sentido da entropia mais alta com minúcia. Para o momento, precisamos estar cientes de que o processo de dissolução envolve dois fatores: outra na entalpia e uma alteração na entropia. Na maioria dos casos, *a formação de soluções é favorecida pelo aumento na entropia que acompanha a mistura*. Conseqüentemente, uma solução se formará a menos que as interações soluto–soluto ou solvente–solvente sejam demasiadamente fortes em relação às interações soluto–solvente.

Formação de solução e reações químicas

Em todas as abordagens sobre soluções, devemos tomar o cuidado de distinguir o processo físico da formação da solução a partir de reações químicas que levam a uma solução. Por exemplo, o níquel metálico dissolve-se em contato com solução de ácido clorídrico porque a seguinte reação química ocorre:

$$Ni(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow NiCl_2(aq) + H_2(g) \quad [13.2]$$

Nesse exemplo, a forma química da substância sendo dissolvida é alterada de Ni para $NiCl_2$. Se a solução é evaporada até a secura, recupera-se o $NiCl_2\cdot6H_2O(s)$, e não $Ni(s)$ (Figura 13.7). Por outro lado, quando $NaCl(s)$ é dissolvido em água, nenhuma reação química ocorre. Se a solução for evaporada até a secura, recupera-se NaCl. O foco deste capítulo é em soluções das quais o soluto pode ser recuperado sem ter sido alterado pela solução.

Um olhar mais de perto Hidratos

Freqüentemente, os íons hidratados permanecem nos sais cristalinos obtidos por evaporação de água a partir das soluções aquosas. Exemplos comuns incluem o $FeCl_3\cdot6H_2O$ (cloreto de ferro(III) hexa-hidratado) e $CuSO_4\cdot5H_2O$ (sulfato de cobre(II) penta-hidrato). O $FeCl_3\cdot6H_2O$ consiste em íons $Fe(H_2O)_6^{3+}$ e Cl^-; o $CuSO_4\cdot5H_2O$ consiste em íons $Cu(H_2O)_4^{2+}$ e $SO_4(H_2O)^{2-}$. As moléculas de água podem também aparecer em posições na rede cristalina que não estão especificamente associadas nem com o cátion nem com o ânion. O $BaCl_2\cdot2H_2O$, que contém sal e água combinados em proporções definidas, são conhecidos como *hidratos*; a água associada a eles é chamada *água de hidratação*. A Figura 13.8 mostra um exemplo de hidrato e a correspondente substância anidra (livre de água).

Figura 13.8 Amostras de cloreto de cobalto(II) hidratado, $CoCl_2\cdot6H_2O$ (esquerda) e anidro $CoCl_2$ (direita).

13.2 Soluções saturadas e solubilidade

Quando um soluto sólido começa a se dissolver em um solvente, a concentração de partículas do soluto na solução aumenta, bem como suas chances de colidir com a superfície do sólido (Figura 13.9). Tal colisão pode fazer com que a partícula do soluto se religue ao sólido. Esse processo, que é o oposto do processo de dissolução, é chamado **cristalização**. Desse modo, dois processos opostos ocorrem em uma solução em contato com um soluto não dissolvido. Essa situação é representada na Equação 13.3 pelo uso de uma seta dupla:

$$\text{Soluto} + \text{solvente} \underset{\text{cristalizar}}{\overset{\text{dissolver}}{\rightleftharpoons}} \text{solução} \qquad [13.3]$$

Figura 13.9 Uma solução na qual o excesso de soluto iônico está presente. Os íons na superfície do soluto estão continuamente passando para a solução como espécies hidratadas, enquanto os íons hidratados da solução são depositados nas superfícies do soluto. No equilíbrio em uma solução saturada, os dois processos ocorrem a taxas iguais.

Quando as velocidades desses processos opostos se tornam iguais, não ocorre nenhum outro aumento líquido na quantidade de soluto na solução. Um equilíbrio dinâmico similar ao que ocorre entre a evaporação e a condensação abordadas na Seção 11.5 é estabelecido.

Uma solução em equilíbrio com o soluto não dissolvido é **saturada**. O soluto adicional não se dissolverá se adicionado a uma solução saturada. A quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada em certa quantidade de solvente é conhecida como a **solubilidade** daquele soluto. Por exemplo, a solubilidade de NaCl em água a 0 °C é 35,7 g por 100 mL de água. Essa é a quantidade máxima de NaCl que pode ser dissolvida em água para produzir uma solução de equilíbrio estável àquela temperatura.

Se dissolvermos menos soluto que o necessário para formar uma solução saturada, a solução é **insaturada**. Assim, uma solução que contém apenas 10,0 g de NaCl por 100 mL de água a 0 °C é insaturada porque tem a capacidade de dissolver mais soluto.

Sob condições adequadas é, às vezes, possível formar soluções que contenham quantidade maior de soluto do que a necessária para formar uma solução saturada. Tais soluções são **supersaturadas**. Por exemplo, consideravelmente mais acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$) pode dissolver-se em água a altas temperaturas do que a baixas temperaturas. Quando uma solução saturada de acetato de sódio é preparada a uma temperatura alta e daí resfriada lentamente, todo o soluto pode permanecer dissolvido apesar de a solubilidade diminuir à medida que a temperatura for reduzida. Como o soluto em uma solução supersaturada está presente em concentração mais alta que a de equilíbrio, as soluções supersaturadas são instáveis. As soluções supersaturadas se formam praticamente pelas mesmas razões dos líquidos super-resfriados (Seção 11.4): para a cristalização ocorrer, as moléculas ou os íons de soluto devem arranjar-se apropriadamente para formar cristais. A adição de um cristal pequeno de soluto (um cristal semente) fornece um modelo para a cristalização do excesso de soluto, levando a uma solução saturada em contato com o excesso de sólido (Figura 13.10).

(a)

(b)

(c)

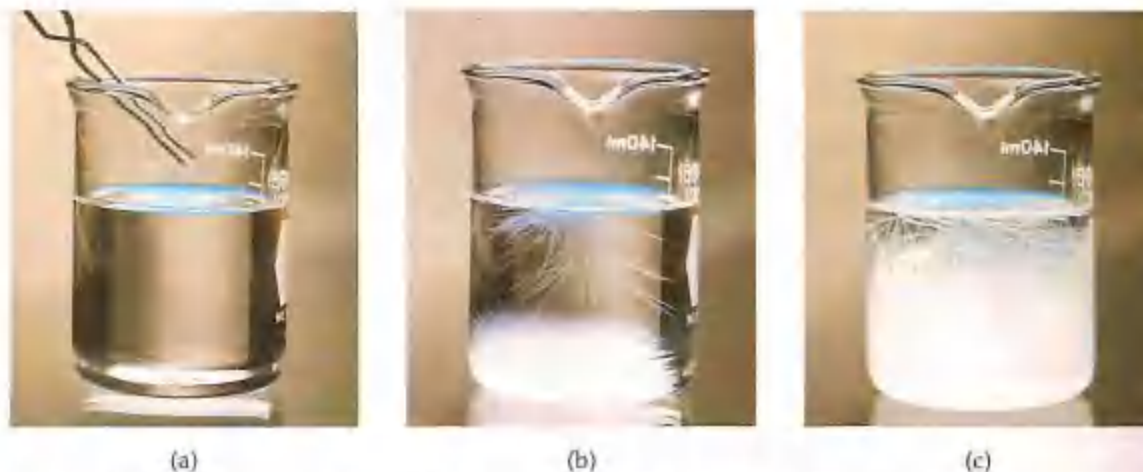



Figura 13.10 O acetato de sódio forma facilmente soluções supersaturadas em água. (a) Quando um cristal semente de $NaC_2H_3O_2$ é adicionado, o excesso de $NaC_2H_3O_2$ cristaliza-se na solução, como mostrado em (b) e (c).

13.3 Fatores que afetam a solubilidade

A extensão na qual uma substância se dissolve em outra depende da natureza tanto do soluto quanto do solvente. Também depende da temperatura e, pelo menos para os gases, da pressão. Consideremos esses fatores mais especificamente.

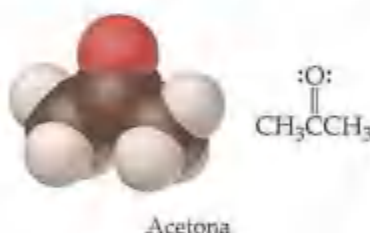
Interações soluto–solvente

Um fator que determina a solubilidade é a tendência natural de as substâncias se misturarem (a tendência de sistemas se movimentarem no sentido da desordem). Entretanto, se isso fosse tudo o que estivesse envolvido, esperaríamos que as substâncias fossem completamente solúveis umas nas outras. Evidentemente, esse não é o caso. Então, quais outros fatores estão envolvidos? Como vimos na Seção 13.1, as forças de atração relativas entre as moléculas do soluto e do solvente também têm papel muito importante no processo de solução.

TABELA 13.2 Solubilidades de gases em água a 20° C, com 1 atm de pressão

Gás	Solubilidade (*M*)
N_2	$0{,}69 \times 10^{-3}$
CO	$1{,}04 \times 10^{-3}$
O_2	$1{,}38 \times 10^{-3}$
Ar	$1{,}50 \times 10^{-3}$
Kr	$2{,}79 \times 10^{-3}$

Apesar da tendência à desordem e das várias interações entre partículas de soluto e de solvente estarem envolvidas na determinação das solubilidades, uma suposição considerável pode em geral ser admitida se considerarmos a interação entre soluto e solvente. Os dados na Tabela 13.2 mostram, por exemplo, que as solubilidades de vários gases simples em água aumentam com o aumento da massa molecular ou polaridade. As forças atrativas entre as moléculas de gás e de solvente são principalmente do tipo de dispersão de London, que aumenta com o aumento do tamanho e da massa das moléculas do gás. (Seção 11.2) Desse modo, os dados indicam que as solubilidades dos gases em água aumentam à proporção que a atração entre soluto (gás) e solvente (água) aumenta. Em geral, quando outros fatores são comparáveis, *quanto mais fortes as atrações entre as moléculas de soluto e de solvente, maior a solubilidade*.

Como resultado de atrações dipolo–dipolo favoráveis entre as moléculas de solvente e de soluto, *líquidos polares tendem a dissolver-se rapidamente em solventes polares*. A água não apenas é polar, mas também capaz de formar ligações de hidrogênio. (Seção 11.2) Assim, moléculas polares, especialmente as que podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água, tendem a ser solúveis em água. Por exemplo, acetona, uma molécula polar cuja fórmula estrutural é mostrada a seguir, mistura-se em qualquer quantidade com água. A acetona tem ligação fortemente polar C═O e pares de elétrons não-ligantes no átomo de O que podem formar ligações de hidrogênio com água.

Acetona

Pares de líquidos como a acetona e a água, que se misturam em qualquer proporção, são **miscíveis**, enquanto os que não se dissolvem uns nos outros são **imiscíveis**. Gasolina, que é uma mistura de hidrocarbonetos, é imiscível em água. Hidrocarbonetos são substâncias apolares devido a vários fatores: as ligações C—C são apolares, as ligações C—H são aproximadamente apolares e as formas espaciais das moléculas são simétricas o bastante para cancelar muitos dos fracos dipolos C—H. A atração entre as moléculas polares de água e as moléculas de hidrocarboneto apolares não é suficientemente forte para permitir a formação de uma solução. *Líquidos apolares tendem a ser insolúveis em líquidos polares*. Como resultado, o hexano (C_6H_{14}) não se dissolve em água.

A série de compostos na Tabela 13.3 demonstra que líquidos polares tendem a se dissolver em outros líquidos polares, e líquidos apolares em apolares.

Todos esses compostos orgânicos contêm o grupo OH ligado a um átomo de C. Os compostos orgânicos com esse aspecto molecular são chamados *alcoóis*. A ligação O—H não é apenas polar, como também é capaz de formar ligações de hidrogênio. Por exemplo, as moléculas de CH_3CH_2OH podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água, bem como umas com as outras (Figura 13.11). Como resultado, as forças soluto–soluto, solvente–solvente e soluto–solvente não são apreciavelmente diferentes dentro de uma mistura de CH_3CH_2OH e H_2O. Não há nenhuma alteração significativa no ambiente das moléculas ao ser misturadas. Portanto, o aumento na desordem acompanhando a mistura tem papel significativo na formação da solução. O etanol (CH_3CH_2OH), dessa forma, é completamente miscível em água.

TABELA 13.3 Solubilidades de alguns alcoóis em água e hexano

Álcool	Solubilidade em H_2O[a]	Solubilidade em C_6H_{14}
CH_3OH (metanol)	∞	0,12
CH_3CH_2OH (etanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$ (propanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (butanol)	0,11	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (pentanol)	0,030	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (hexanol)	0,0058	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (heptanol)	0,0008	∞

[a] Expresso em mol de álcool/100 g de solvente a 20 °C. O símbolo de infinito indica que o álcool é completamente miscível em solvente.

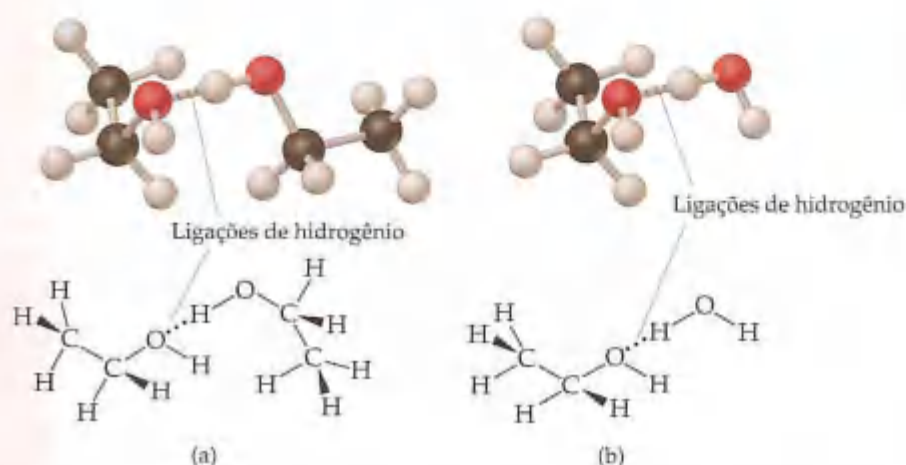



Figura 13.11 Interações de ligações de hidrogênio entre moléculas de etanol (a) e etanol e água (b).

O número de átomos de carbono em um álcool afeta sua solubilidade em água. Enquanto o comprimento da cadeia de carbono aumenta, o grupo polar OH se torna uma parte continuamente menor da molécula, e a molécula se comporta mais como um hidrocarboneto. A solubilidade do álcool em água diminui de modo correspondente. Por outro lado, a solubilidade do álcool em um solvente apolar como o hexano (C_6H_{14}) aumenta à medida que a cadeia de hidrocarboneto apolar aumenta em comprimento.

Uma forma de se aumentar a solubilidade de uma substância em água é elevar o número de grupos polares que ela contém. Por exemplo, ao aumentarmos o número de grupos de OH por uma cadeia de carbono de um soluto, aumentamos a extensão das ligações de hidrogênio entre o soluto e a água, elevando, assim, a solubilidade. A glicose ($C_6H_{12}O_6$) tem cinco grupos OH em uma estrutura de seis carbonos, o que faz com que a molécula seja solúvel em água (83 g dissolvem-se em 100 mL de água a 17,5 °C). A molécula de glicose é mostrada na Figura 13.12.

O exame de diferentes combinações de solventes e solutos como os estudados nos parágrafos precedentes nos leva a uma importante generalização: *Substâncias com forças atrativas intermoleculares similares tendem a ser solúveis entre si.* Essa generalização é comumente conhecida como "*semelhante dissolve semelhante*". Substâncias apolares são mais prováveis de ser solúveis em solventes apolares; solutos iônicos e polares são mais prováveis de ser solúveis em solventes polares. Sólidos covalentes, como o diamante e o quartzo, não são solúveis nem em solventes polares nem em solventes apolares por causa das intensas forças de ligação dentro do sólido.

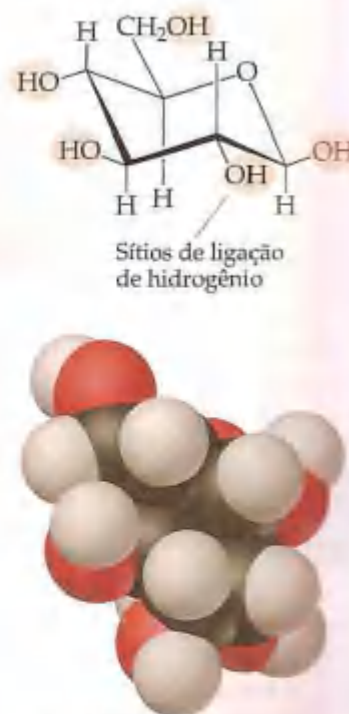



Figura 13.12 Estrutura da glicose. Observe que os grupos OH capazes de fazer ligação de hidrogênio com a água estão salientes na 'superfície' da molécula.

A química e a vida Vitaminas solúveis em água e gordura

As vitaminas têm estruturas químicas únicas, que afetam suas solubilidades em diferentes partes do corpo humano. As vitaminas B e C são solúveis em água, por exemplo, enquanto as vitaminas A, D, E e K são solúveis em solventes apolares e nos tecidos gordurosos do organismo (que são apolares). Devido às solubilidades em água, as vitaminas B e C *não são armazenadas* em qualquer extensão apreciável no organismo, e, portanto, alimentos contendo essas vitaminas devem ser incluídos na dieta diária. Em contraste, as vitaminas solúveis em gordura são armazenadas em quantidades suficientes para evitar que doenças de deficiência vitamínica apareçam mesmo após uma pessoa ter vivido por um longo período com uma dieta deficiente nelas.

Os diferentes padrões de solubilidade das vitaminas solúveis em água e das solúveis em gordura podem ser racionalizados em termos de estruturas das moléculas. As estruturas químicas da vitamina A (retinol) e da vitamina C (ácido ascórbico) são mostradas na Figura 13.13. Observe que a molécula de vitamina A é um álcool com uma cadeia carbônica longa. Como o grupo OH é uma parte muito pequena da molécula, esta assemelha-se aos alcoóis de cadeia longa relacionados na Tabela 13.3. Essa vitamina pode ser considerada apolar. De outro lado, a molécula de vitamina C é menor e tem mais grupos OH que podem formar ligações de hidrogênio com a água. É algo semelhante ao que acontece com a glicose, abordada anteriormente. É uma substância mais polar.

A Procter and Gamble Company apresentou uma gordura substituta não calórica chamada *olestra*™ em 1998. Essa substância, formada pela combinação de uma molécula de açúcar com ácidos graxos, é estável a altas temperaturas, de forma que pode ser usada no lugar de óleos vegetais na preparação de batatas fritas, tortas e produtos similares. Apesar de o seu gosto ser parecido com o gosto do óleo vegetal, ela passa pelo sistema digestivo humano sem ser metabolizada deixando de contribuir com calorias para a dieta. Entretanto, seu uso tem gerado muitas controvérsias. Uma vez que o olestra consiste em moléculas grandes parecidas com a gordura, ela absorve vitaminas solúveis em gordura (como A, D, E e K) e outros nutrientes (como os carotenos), transportando-os pelo sistema digestivo e para fora do organismo. Os críticos estão preocupados com o fato de que, apesar de os alimentos com olestra serem fortificados com as vitaminas que podem ser perdidas, as conseqüências no uso prolongado de olestra podem estar relacionadas a problemas com a dieta alimentar.

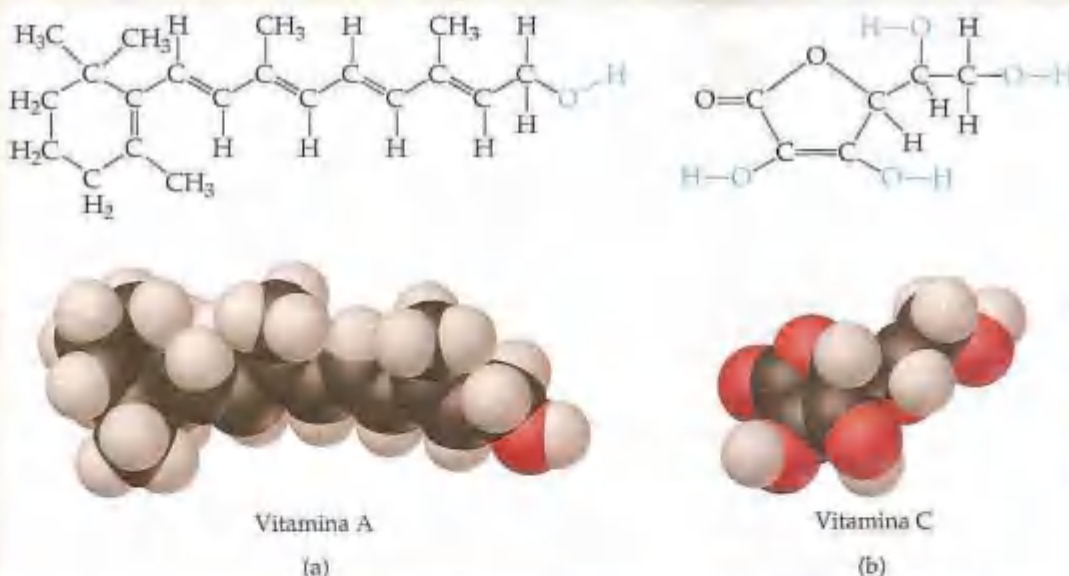



Figura 13.13 (a) Estrutura molecular da vitamina A, solúvel em gordura. A molécula é composta em grande parte de ligações carbono–carbono e carbono–hidrogênio, logo é aproximadamente apolar. (b) Estrutura molecular da vitamina C, solúvel em água. Observe que os grupos OH e os outros átomos de oxigênio na molécula podem interagir com as moléculas de água pelas ligações de hidrogênio.

COMO FAZER 13.1

Determine se cada uma das seguintes substâncias apresenta maior probabilidade de se dissolver em tetracloreto de carbono (CCl_4) ou em água: C_7H_{16}, $NaSO_4$, HCl e I_2.

Solução

Análise: dados dois solventes, um apolar (CCl_4) e o outro polar (H_2O), pede-se determinar qual será o melhor solvente para cada soluto listado.

Planejamento: examinando as fórmulas dos solutos, podemos determinar se eles são iônicos ou moleculares. Para os que são moleculares, podemos determinar se são polares ou apolares. Em seguida, aplicamos a idéia de que o solvente apolar será o melhor para os solutos apolares, enquanto o solvente polar será o melhor para os solutos iônicos e os polares.

Resolução: C_7H_{16} é um hidrocarboneto, portanto, é molecular e apolar. Na_2SO_4, *composto que contém um metal e não-metais, é iônico; HCl, molécula* diatômica que contém dois não-metais que diferem em eletronegatividade, é polar; e I_2, molécula diatômica com átomos de eletronegatividade igual, é apolar. Poderíamos, então, dizer que C_7H_{16} e I_2 seriam mais solúveis no apolar CCl_4 do que no polar H_2O, ao passo que a água seria um solvente melhor para $NaSO_4$ e HCl.

PRATIQUE

Coloque as seguintes substâncias em ordem crescente de solubilidade em água:

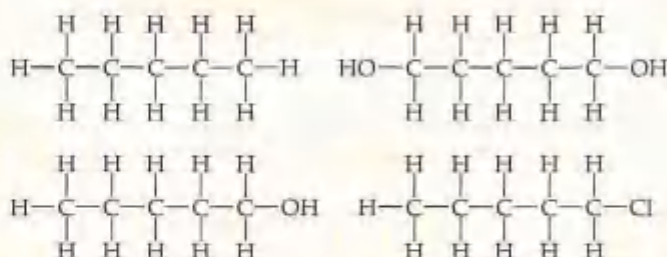
```
   H  H  H  H  H             H  H  H  H  H
   |  |  |  |  |             |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—H         HO—C—C—C—C—C—OH
   |  |  |  |  |             |  |  |  |  |
   H  H  H  H  H             H  H  H  H  H

   H  H  H  H  H             H  H  H  H  H
   |  |  |  |  |             |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—OH         H—C—C—C—C—C—Cl
   |  |  |  |  |             |  |  |  |  |
   H  H  H  H  H             H  H  H  H  H
```

Resposta: $C_5H_{12} < C_5H_{11}Cl < C_5H_{11}OH < C_5H_{10}(OH)_2$ (em ordem crescente de polaridade e de habilidade para formar ligações de hidrogênio).

Figura 13.14 O efeito da pressão na solubilidade de um gás. Quando a pressão é aumentada, como em (b), a taxa na qual as moléculas de gás entram na solução aumenta. A concentração das moléculas de soluto no equilíbrio aumenta na proporção da pressão.

Efeitos da pressão

As solubilidades de sólidos e líquidos não são afetadas consideravelmente pela pressão, enquanto a solubilidade de um gás em qualquer solvente é aumentada à medida que a pressão sobre o solvente aumenta. Podemos entender o efeito da pressão na solubilidade de um gás considerando o equilíbrio dinâmico ilustrado na Figura 13.14. Suponha que tenhamos uma sustância gasosa distribuída entre as fases gasosa e da solução. Quando o equilíbrio é estabelecido, a proporção na qual as moléculas de gás entram na solução se iguala à proporção na qual as moléculas do soluto escapam da solução para entrar na fase gasosa. As pequenas setas na Figura 13.14(a) representam as proporções desses processos opostos. Agora, suponha que exerçamos uma pressão adicional no pistão e comprimamos o gás sobre a solução, como mostrado na Figura 13.14(b). Se reduzirmos o volume à metade de seu valor original, a pressão do gás aumentaria aproximadamente em duas vezes seu valor original. A proporção na qual as moléculas de gás chocam-se na superfície para entrar na fase de solução, portanto, aumentaria. Como resultado, a solubilidade do gás na solução aumentaria até que o equilíbrio fosse novamente estabelecido, isto é, a solubilidade aumenta até que a proporção na qual as moléculas de gás que entram na solução se iguale à proporção na qual as moléculas de soluto escapam da solução. Assim, *a solubilidade do gás aumenta na proporção direta a sua pressão parcial acima da solução.*

A relação entre pressão e solubilidade de um gás é expressa por uma equação simples conhecida como **lei de Henry**:

$$S_g = kP_g \qquad [13.4]$$

Aqui, S_g é a solubilidade do gás na fase de solução (normalmente expressa como concentração em quantidade de matéria), P_g é a pressão parcial do gás sobre a solução, e k é a constante de proporcionalidade conhecida como *constante da lei de Henry*. A constante da lei de Henry é diferente para cada par soluto–solvente.

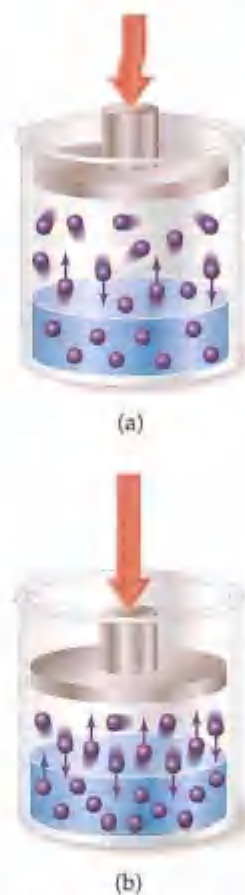



Figura 13.15 CO_2 borbulha para fora da solução quando uma bebida carbonatada é aberta, porque a pressão parcial de CO_2 acima da solução é reduzida.

Ela também varia com a temperatura. Como exemplo, a solubilidade do gás N_2 na água a 25 °C e 0,78 atm de pressão é $5,3 \times 10^{-4}$ mol/L. A constante da lei de Henry para N_2 em água a 25 °C é, portanto, dada por ($5,3 \times 10^{-4}$ mol/L)/0,78 atm = $6,8 \times 10^{-4}$ mol/L atm. Se a pressão parcial de N_2 é duplicada, a lei de Henry determina que a solubilidade em água a 25 °C também se duplicará, para $1,06 \times 10^{-3}$ mol/L.

Engarrafadores usam o efeito da pressão na solubilidade na produção de bebidas carbonatadas como a cerveja e vários refrigerantes. Elas são engarrafadas sob pressão de dióxido de carbono maior que 1 atm. Quando as garrafas são abertas ao ar, a pressão parcial de CO_2 sobre a solução diminui. Conseqüentemente, a solubilidade de CO_2 diminui, e o CO_2 borbulha para fora da solução (Figura 13.15).

COMO FAZER 13.2

Calcule a concentração de CO_2 em um refrigerante engarrafado com pressão parcial de CO_2 de 4,0 atm sobre o líquido a 25 °C. A constante da lei de Henry para CO_2 em água nessa temperatura é $3,1 \times 10^{-2}$ mol/L atm.

Solução

Análise e Planejamento: dadas a pressão parcial de CO_2 e a constante da lei de Henry, k, podemos usar a lei de Henry, Equação 13.4, para calcular a solubilidade, S_{CO_2}.

Resolução: $S_{CO_2} = kP_{CO_2} = (3,1 \times 10^{-2}$ mol/L atm)(4,0 atm) = 0,12 mol/L

Conferência: as unidades estão corretas para solubilidade, e a resposta tem dois algarismos significativos consistentes tanto com a pressão parcial de CO_2 como com o valor da constante de Henry.

PRATIQUE

Calcule a concentração de CO_2 em um refrigerante após a garrafa ser aberta e se equilibrar a 25 °C sob uma pressão parcial de CO_2 de $3,0 \times 10^{-4}$ atm.

Resposta: $9,3 \times 10^{-6}$ mol/L.

A química e a vida Gases no sangue e mergulho em águas profundas

Como a solubilidade dos gases aumenta com o aumento da pressão, os mergulhadores que respiram ar comprimido (Figura 13.16) devem ficar preocupados com a solubilidade dos gases em seu sangue. Apesar de os gases não serem muito solúveis no nível do mar, suas solubilidades podem tornar-se apreciáveis em águas profundas quando as pressões parciais fossem maiores. Portanto, os mergulhadores de águas profundas devem emergir lentamente para prevenir que os gases dissolvidos sejam liberados rapidamente do sangue e de outros fluidos no corpo. Essas bolhas afetam os impulsos nervosos e dão origem à aflição conhecida como doença da descompressão, ou 'mal dos mergulhadores', que é dolorosa e pode ser fatal. O nitrogênio é o principal problema porque ele tem a pressão parcial mais alta no ar e só pode ser removido pelo sistema respiratório. O oxigênio, por outro lado, é absorvido pelo metabolismo.

Os mergulhadores de águas profundas algumas vezes substituem o nitrogênio pelo hélio no ar que eles respiram porque o hélio tem solubilidade muito mais baixa nos fluidos biológicos que N_2. Por exemplo, os mergulhadores que trabalham a uma profundidade de 100 pés (aproximadamente 30,5 m) são submetidos a uma pressão aproximada de 4 atm. A essa pressão, uma mistura de 95% de hélio e 5% de oxigênio fornecerá pressão parcial de aproximadamente 0,2 atm, que é a pressão parcial de oxigênio no ar normal a 1 atm. Se a pressão parcial do oxigênio se torna muito grande, a ânsia de respirar é reduzida, CO_2 não é removido do organismo e o envenenamento com CO_2 ocorre. A concentrações excessivas no corpo o dióxido de carbono age como uma neurotoxina, interferindo com a condução e transmissão nervosas.

Figura 13.16 Mergulhadores que usam gases comprimidos devem ficar preocupados com a solubilidade desses gases no sangue.

Efeitos de temperatura

A solubilidade da maioria dos solutos sólidos na água aumenta à medida que a temperatura da solução aumenta. A Figura 13.17 mostra esse efeito para várias substâncias iônicas em água. Entretanto, existem exceções à regra, como no caso de $Ce_2(SO_4)_3$, cuja curva de solubilidade decresce com o aumento da temperatura.

Em contraste aos solutos sólidos, *a solubilidade de gases em água diminui com o aumento da temperatura* (Figura 13.18). Se um copo de água de torneira, fria, é aquecido, bolhas de ar são vistas no interior do copo. Igualmente, bebidas carbonatadas perdem o gás quando são aquecidas; à proporção que a temperatura da solução aumenta, a solubilidade de CO_2 diminui e $CO_2(g)$ escapa da solução. A diminuição da solubilidade de O_2 em água com o aumento da temperatura é um dos efeitos da *poluição térmica* de lagos e rios. O efeito é particularmente sério em lagos profundos porque água morna é menos densa que água fria. Ela, portanto, tende a ficar por cima da água fria, na superfície. Tal situação impede a dissolução de oxigênio nas camadas mais profundas, dessa forma também impedindo a respiração de toda a vida aquática dependente de oxigênio. Os peixes podem se sufocar e morrer sob essas condições.

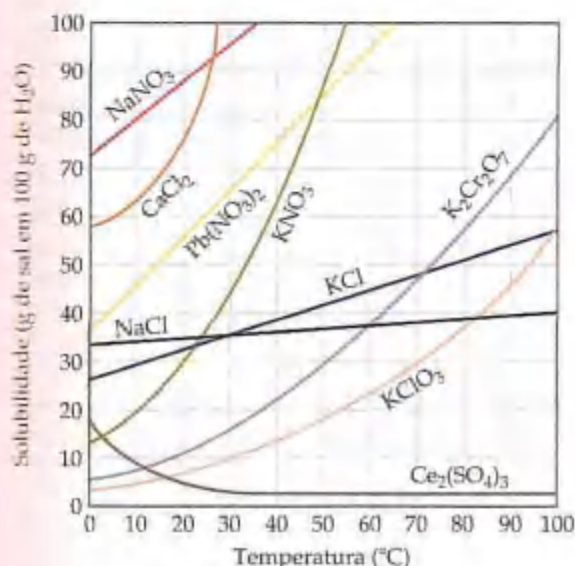



Figura 13.17 Solubilidades de vários compostos iônicos em água como função da temperatura.

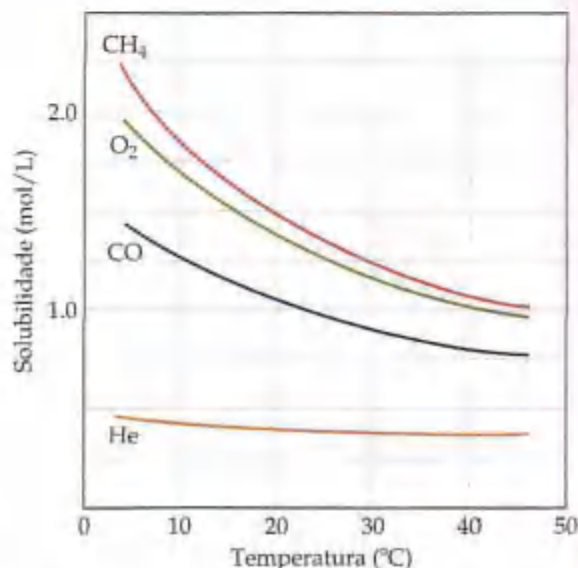



Figura 13.18 Solubilidades de vários gases em água em função da temperatura. Observe que as solubilidades estão em unidades de milimols por litro (mmol/L), para uma pressão constante de 1 atm na fase gasosa.

13.4 Formas de expressar a concentração

A concentração de uma solução pode ser expressa tanto qualitativa quanto quantitativamente. Os termos *diluída* e *concentrada* são usados para descrever uma solução qualitativamente. Diz-se que uma solução com concentração relativamente pequena de soluto caracteriza-se por ser diluída; uma com uma concentração grande, por ser concentrada. Usamos várias formas diferentes de expressar a concentração em termos quantitativos. E examinamos quatro dessas formas nesta seção: porcentagem em massa, fração em quantidade de matéria, concentração em quantidade de matéria e molalidade.

Porcentagem de massa, ppm e ppb

Uma das mais simples expressões quantitativas de concentração é a **porcentagem em massa** de um componente em uma solução, dada por:

$$\%\text{ em massa do componente} = \frac{\text{massa do componente na solução}}{\text{massa total da solução}} \times 100 \quad [13.5]$$

Assim, uma solução de ácido clorídrico que é 36% de HCl em massa contém 36 g de HCl para cada 100 g de solução.

Geralmente expressamos as concentrações de soluções muito diluídas em **partes por milhão (ppm)**, definida como:

$$\text{ppm do componente} = \frac{\text{massa do componente na solução}}{\text{massa total da solução}} \times 10^6 \quad [13.6]$$

Uma solução cuja concentração de soluto é 1 ppm contém 1 g de soluto para cada milhão (10^6) de gramas de solução ou, equivalentemente, 1 mg de soluto por quilograma de solução. Como a densidade da água é 1 g/mL, 1 kg de solução aquosa diluída terá um volume muito próximo a 1 L. Assim, 1 ppm também corresponde a 1 mg de soluto por litro de solução. As concentrações máximas aceitáveis de substâncias tóxicas ou cancerígenas são normalmente expressas em ppm. Por exemplo, a concentração máxima permitida de arsênico em água potável nos Estados Unidos é 0,010 ppm, isto é, 0,010 mg de arsênico por litro de água.

Para soluções que sejam ainda mais diluídas, usa-se **partes por bilhão (ppb)**. Uma concentração de 1 ppb representa 1 g de soluto por bilhão (10^9) de gramas de solução, ou 1 micrograma (μg) de soluto por litro de solução. Assim, a concentração permitida de arsênico na água pode ser expressa como 10 ppb.

COMO FAZER 13.3

(a) Uma solução é preparada dissolvendo-se 13,5 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 0,100 kg de água. Qual é a porcentagem em massa de soluto nessa solução? **(b)** Encontrou-se que uma amostra de 2,5 g de água de um poço artesiano contém 5,4 μg de Zn^{2+}. Qual é a concentração de Zn^{2+} em partes por milhão?

Solução

(a) Análise e Planejamento: foram dadas a massa em gramas de soluto (13,5 g) e a massa em gramas do solvente (0,100 kg = 100 g). Calculamos a porcentagem em massa usando a Equação 13.5. A massa da solução é a soma da massa do soluto (glicose) e a massa do solvente (água).

Resolução:

$$\text{\% em massa de glicose} = \frac{\text{massa de glicose}}{\text{massa da solução}} \times 100 = \frac{13{,}5\ \text{g}}{13{,}5\ \text{g} + 100\ \text{g}} \times 100 = 11{,}9\%$$

Comentário: a porcentagem em massa de água nessa solução é (100 − 11,9)% = 88,1%.

(b) Análise e planejamento: nos foi dado a massa em microgramas de soluto. Como 1 μg é 1×10^{-6} g, 5,4 μg = $5{,}4 \times 10^{-6}$ g. Calculamos as partes por milhão usando a Equação 13.6.

Resolução:

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa de soluto}}{\text{massa da solução}} \times 10^6 = \frac{5{,}4 \times 10^{-6}\ \text{g}}{2{,}5\ \text{g}} \times 10^6 = 2{,}2\ \text{ppm}$$

PRATIQUE

(a) Calcule a porcentagem em massa de NaCl em uma solução contendo 1,50 g de NaCl em 50,0 g de água. **(b)** Uma solução alvejante comercial contém 3,62% em massa de hipoclorito de sódio, NaOCl. Qual é a massa de NaOCl em uma garrafa contendo 2.500 g de solução alvejante?

Respostas: **(a)** 2,91%; **(b)** 90,5 g de NaOCl.

Fração em quantidade de matéria, concentração em quantidade de matéria e molalidade

As expressões de concentração são geralmente baseadas na quantidade de matéria de um ou mais componentes da solução. As três mais comumente usadas são a fração em quantidade de matéria, a concentração em quantidade de matéria e a molalidade.

Recorde da Seção 10.6 que a *fração em quantidade de matéria* de uma solução é dada por:

$$\text{Fração em quantidade de matéria do componente} = \frac{\text{quantidade de matéria do componente}}{\text{quantidade de matéria total de todos os componentes}} \quad [13.7]$$

O símbolo X é comumente usado para fração em quantidade de matéria, com um índice inferior para indicar o componente em questão. Por exemplo, a fração em quantidade de matéria de HCl em uma solução de ácido clorídrico é representada por X_{HCl}. Assim, uma solução contendo 1,00 mol de HCl (36,5 g) e 8,00 mol de água (144 g) tem uma fração em quantidade de matéria de HCl de X_{HCl} = (1,00 mol)/(1,00 mol + 8,00 mol) = 0,111. As frações em quantidade de matéria não têm unidades porque as unidades no numerador e no denominador se cancelam. A soma das frações em quantidade de matéria de todos os componentes de uma solução deve ser igual a 1. Dessa forma, na solução aquo-

sa de HCl, $X_{H_2O} = 1{,}000 - 0{,}111 = 0{,}889$. As frações em quantidade de matéria são muito úteis quando se está trabalhando com gases, como vimos na Seção 10.6, mas têm uso limitado quando trabalhamos com soluções líquidas.

Lembre-se da Seção 4.5 que a *concentração em quantidade de matéria (c)* de um soluto é definida como:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria do soluto}}{\text{litros de solução}} \qquad [13.8]$$

Por exemplo, se você dissolve 0,500 mol de Na_2CO_3 em água suficiente para perfazer 0,250 L de solução, a solução tem concentração de (0,500 mol)/(0,250 L) = 2,00 mol/L de Na_2CO_3. A concentração em quantidade de matéria é útil principalmente para relacionar o volume de uma solução à quantidade de soluto que ela contém, como vimos em abordagens de titulações. (Seção 4.6)

ATIVIDADE
Cálculos de concentração em quantidade de matéria

A **molalidade** de uma solução, representada por *m*, é uma unidade que não encontramos nos capítulos anteriores. Essa unidade de concentração é igual à quantidade de matéria de soluto por quilograma de solvente:

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{quilogramas de solvente}} \qquad [13.9]$$

Portanto, se você prepara uma solução misturando 0,200 mol de NaOH (40,0 g) e 0,500 kg de água (500 g), a concentração da solução é (0,200 mol)/(0,500 kg) = 0,400 mol/kg de NaOH.

As definições de concentração em quantidade de matéria e molalidade são muito parecidas e podem ser facilmente confundidas. A concentração em quantidade de matéria depende do *volume da solução*, enquanto a molalidade depende da *massa de solvente*. Quando a água é o solvente, a molalidade e a concentração em quantidade de matéria de soluções diluídas são numericamente quase iguais porque 1 kg de solvente é aproximadamente igual a 1 kg de solução, e 1 kg de solução tem volume quase igual a 1 L.

A molalidade de certa solução não varia com a temperatura porque as massas não variam com a temperatura. Entretanto, a concentração em quantidade de matéria varia com a temperatura porque a expansão ou a contração de uma solução varia seu volume. A molalidade é geralmente a unidade de concentração mais adequada quando estudamos soluções que estão dentro de determinada faixa de temperaturas.

COMO FAZER 13.4

Uma solução é preparada pela dissolução de 4,35 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 25,0 mL de água. Calcule a molalidade de glicose na solução.

Solução

Análise e Planejamento: para calcular a molalidade, devemos determinar a quantidade de matéria de soluto (glicose) e a massa em gramas de solvente (água). Usamos a massa molar de $C_6H_{12}O_6$ para converter gramas em mols. Utilizamos a densidade da água para converter mililitros em quilogramas. A molalidade é igual à quantidade de matéria de soluto dividida pela massa em quilogramas de solvente (Equação 13.9).

Resolução: usamos a massa molar de glicose, 180,2 g/mol, para converter gramas em mols:

$$\text{Quantidade de matéria de } C_6H_{12}O_6 = (4{,}35 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180{,}2 \text{ g de } C_6H_{12}O_6}\right) = 0{,}0241 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6$$

Como a água tem uma densidade de 1,00 g/mL, a massa de solvente é (25,0 mL)(1,00 g/mL) = 25,0 g = 0,0250 kg. Finalmente, usamos a Equação 13.9 para obter a molalidade:

$$\text{Molalidade de } C_6H_{12}O_6 = \frac{0{,}0241 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{0{,}0250 \text{ kg de } H_2O} = 0{,}964 \text{ mol/kg}$$

PRATIQUE

Qual é a molalidade de uma solução preparada pela dissolução de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 425 g de tolueno (C_7H_8)?
Resposta: 0,670 mol/kg

Conversão de unidades de concentração

Algumas vezes a concentração de determinada solução precisa ser conhecida em diferentes unidades de concentração. É possível interconverter unidades de concentração como mostrado em "Como fazer 13.5 e 13.6".

COMO FAZER 13.5

Uma solução de ácido clorídrico contém 36% de HCl em massa. **(a)** Calcule a fração em quantidade de matéria de HCl na solução. **(b)** Calcule a molalidade de HCl na solução.

Solução

Análise e Planejamento: na conversão de unidades de concentração baseadas na massa ou na quantidade de matéria de soluto e solvente (porcentagem em massa, fração em quantidade de matéria e molalidade), é útil supor determinada massa total de solução. Vamos supor que existam exatamente 100 g de solução. Uma vez que a solução é 36% de HCl, ela contém 36 g de HCl e (100 – 36) g = 64 g de H_2O. Devemos converter gramas de soluto (HCl) em quantidade de matéria para poder calcular a fração em quantidade de matéria ou a molalidade. Devemos converter gramas de solvente (H_2O) para quantidade de matéria para calcular a fração em quantidade de matéria, e para quilogramas para calcular a molalidade.

Resolução: **(a)** Para calcular a fração em quantidade de matéria de HCl, convertemos as massas de HCl e H_2O em quantidade de matéria e usamos na Equação 13.7:

$$\text{Quantidade de matéria de HCl} = (36\text{ g de HCl})\left(\frac{1\text{ mol de HCl}}{36{,}5\text{ g de HCl}}\right) = 0{,}99\text{ mol de HCl}$$

$$\text{Quantidade de matéria de } H_2O = (64\text{ g de } H_2O)\left(\frac{1\text{ mol de } H_2O}{18\text{ g de } H_2O}\right) = 3{,}6\text{ mols de } H_2O$$

$$X_{HCl} = \frac{\text{quantidade de matéria de HCl}}{\text{quantidade de matéria de } H_2O + \text{quantidade de matéria de HCl}} = \frac{0{,}99}{3{,}6 + 0{,}99} = \frac{0{,}99}{4{,}6} = 0{,}22$$

(b) Para calcular a molalidade de HCl na solução, usamos a Equação 13.9. Calculamos a quantidade de matéria de HCl no item (a) e a massa de solvente é 64 g = 0,064 kg:

$$\text{Molalidade de HCl} = \frac{0{,}99\text{ mol de HCl}}{0{,}064\text{ kg de } H_2O} = 15\text{ mol/Kg}$$

PRATIQUE

Um alvejante comercial contém 3,62% em massa de NaOCl em água. Calcule **(a)** a molalidade e **(b)** a fração em quantidade de matéria de NaOCl na solução.

Respostas: **(a)** 0,505 mol/kg; **(b)** $9{,}00 \times 10^{-3}$.

Para converter molalidade em concentração em quantidade de matéria, precisamos saber a densidade da solução. A Figura 13.19 resume os cálculos de concentração em quantidade de matéria e molalidade de uma solução a partir da massa de soluto e da massa de solvente. A massa da solução é a soma das massas de solvente e soluto. O volume da solução pode ser calculado a partir das respectivas massa e densidade.

Figura 13.19 Diagrama resumindo o cálculo de molalidade e concentração em quantidade de matéria a partir da massa de soluto, da massa de solvente e da densidade da solução.

COMO FAZER 13.6

Uma solução contém 5,0 g de tolueno (C_7H_8) e 225 g de benzeno, bem como densidade de 0,876 g/mL. Calcule a concentração em *quantidade de matéria da solução.*

Solução

Análise e Planejamento: a concentração em quantidade de matéria de uma solução é a quantidade de matéria de soluto dividida pelo volume em litros da solução (Equação 13.8). A quantidade de matéria de soluto (C_7H_8) é calculada a partir da massa em gramas e da massa molar. O volume da solução é obtido a partir da massa da solução (massa do soluto + massa do solvente = 5,0 g + 225 g = 230 g) e sua densidade.

Resolução: a quantidade de matéria do soluto é:

$$\text{Quantidade de matéria de } C_7H_8 = (5{,}0 \text{ g de } C_7H_8)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_7H_8}{92 \text{ g de } C_7H_8}\right) = 0{,}054 \text{ mol}$$

A densidade da solução é usada para converter a massa da solução para seu volume:

$$\text{Volume da solução em mililitros} = (230 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ mL}}{0{,}876 \text{ g}}\right) = 263 \text{ mL}$$

A concentração em quantidade de matéria é a quantidade de matéria do soluto por litro de solução:

Concentração em quantidade de matéria =

$$\left(\frac{\text{quantidade de matéria de } C_7H_8}{\text{litros de solução}}\right) = \left(\frac{0{,}54 \text{ mol de } C_7H_8}{263 \text{ mL de solução}}\right)\left(\frac{1.000 \text{ mL de solução}}{1 \text{ L de solução}}\right) = 0{,}21 \text{ mol/L}$$

Conferência: a ordem de grandeza da resposta é coerente. Arredondando quantidade de matéria para 0,05 e litros para 0,25, obtemos uma concentração em quantidade de matéria de (0,05 mol)/(0,25 L) = 0,2 mol/L.

As unidades para a resposta (mol/L) estão corretas, e a resposta tem dois algarismos significativos, correspondendo aos algarismos significativos na massa do soluto (2).

Comentário: como a massa de solvente (0,225 kg) e o volume da solução (0,263 L) possuem valores aproximadamente iguais, a concentração em quantidade de matéria e a molalidade também possuem valores quase iguais: (0,054 mol de C_7H_8)/(0,225 kg de solvente) = 0,24 mol/kg.

PRATIQUE

Uma solução contendo massas iguais de glicerol ($C_3H_8O_3$) e água tem densidade de 1,10 g/mL. Calcule **(a)** a molalidade do glicerol; **(b)** a fração em quantidade de matéria de glicerol; **(c)** a concentração em quantidade de matéria de glicerol na solução.

Respostas: **(a)** 10,9 mol/kg; **(b)** $X_{C_3H_8O_3} = 0{,}163$; **(c)** 5,97 mol/L.

13.5 Propriedades coligativas

Algumas propriedades físicas das soluções diferem em importantes aspectos das dos solventes puros. Por exemplo, a água pura congela-se a 0 °C, mas as soluções aquosas congelam-se a temperaturas mais baixas. O etilenoglicol é adicionado à água nos radiadores de carros como um anticongelante para abaixar o ponto de congelamento da solução. Ele também aumenta o ponto de ebulição da solução acima daquele da água pura, tornando possível operar o motor a temperatura mais alta.

A redução do ponto de congelamento e o aumento do ponto de ebulição são propriedades físicas das soluções que dependem da *quantidade* (concentração), mas não do *tipo* ou *identidade* das partículas do soluto. Tais propriedades são chamadas **propriedades coligativas**. (*Coligativa* significa 'dependente do conjunto'; as propriedades coligativas dependem do efeito coletivo do número de partículas.) Além da diminuição no ponto de congelamento e do aumento no de ebulição, a redução na pressão de vapor e a pressão osmótica são propriedades coligativas. À medida que examinar cada uma delas, observe como a concentração do soluto afeta a propriedade em relação ao solvente puro.

Abaixamento da pressão de vapor

Aprendemos na Seção 11.5 que um líquido em um recipiente fechado estabelecerá um equilíbrio com seu vapor. Quando esse equilíbrio é atingido, a pressão exercida pelo vapor é chamada *pressão de vapor*. Uma substância que não tem pressão mensurável é *não-volátil*, enquanto uma que exibe pressão de vapor é *volátil*.

Quando comparamos as pressões de vapor de vários solventes com as de suas soluções, descobrimos que a adição de um soluto não-volátil a um solvente sempre diminui a pressão de vapor. Esse efeito é ilustrado na Figura 13.20.

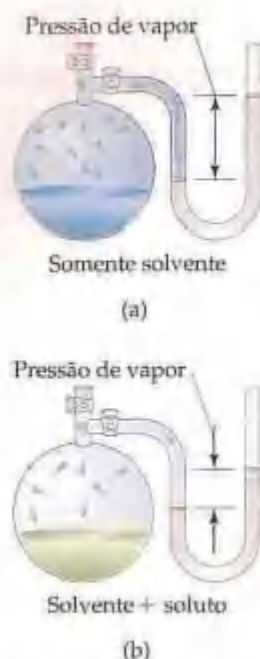



Figura 13.20 Pressão de vapor sobre uma solução formada por um solvente volátil e um soluto não-volátil (b) é menor que a do solvente sozinho (a). A extensão da diminuição na pressão de vapor com a adição do soluto depende da concentração desse soluto.

A extensão na qual um soluto não-volátil diminui a pressão de vapor é proporcional à concentração. Essa relação é expressa pela **lei de Raoult**, que afirma ser a pressão parcial exercida pelo vapor do solvente na solução, P_A, igual ao produto da fração em quantidade de matéria, X_A, vezes a pressão de vapor do solvente puro:

$$P_A = X_A P_A^\circ \qquad [13.10]$$

Por exemplo, a pressão de vapor da água é 17,5 torr a 20 °C. Imagine manter a temperatura constante enquanto adiciona-se glicose ($C_6H_{12}O_6$) à água de tal forma que a solução tenha $X_{H_2O} = 0{,}800$ e $X_{C_6H_{12}O_6} = 0{,}200$. De acordo com a Equação 13.10, a pressão de vapor da água sobre a solução será 80,0% daquela da água pura:

$$P_{H_2O} = (0{,}800)(17{,}5 \text{ torr}) = 14{,}0 \text{ torr}$$

Em outras palavras, a presença de soluto não-volátil abaixa a pressão de vapor do solvente volátil em 17,5 torr − 14,0 torr = 3,5 torr.

ATIVIDADE
Elevação do ponto de ebulição e diminuição do ponto de congelamento

A lei de Raoult determina que quando aumentamos a fração em quantidade de matéria das partículas de um soluto não-volátil, a pressão de vapor sobre a solução será reduzida. Na realidade, a redução na pressão de vapor depende da concentração total das partículas do soluto, independentemente de essas partículas serem moléculas ou íons. Lembre-se de que a redução da pressão de vapor é uma propriedade coligativa, de forma que ela depende da concentração das partículas de soluto e não do tipo de partículas. Entretanto, nas aplicações da lei de Raoult nos limitaremos aos solutos que não são apenas não-voláteis, mas também não-eletrólitos. Consideraremos os efeitos das substâncias voláteis na pressão de vapor no quadro "Um olhar mais de perto", nesta seção, e os efeitos dos eletrólitos nas discussões sobre os pontos de congelamento e os de ebulição.

COMO FAZER 13.7

A glicerina ($C_3H_8O_3$) é um não-eletrólito não-volátil com densidade de 1,26 g/mL a 25 °C. Calcule a pressão de vapor a 25 °C de uma solução preparada pela adição de 50,0 mL de glicerina a 500,0 mL de água. A pressão de vapor da água pura a 25 °C é 23,8 torr (Apêndice B).

Solução

Análise e Planejamento: use a lei de Raoult (Equação 13.10) para determinar a pressão de vapor de uma solução. A fração em quantidade de matéria do solvente na solução, X_A, é a razão entre a quantidade de matéria do solvente (H_2O) e a quantidade de matéria total da solução (quantidade de matéria de $C_3H_8O_3$ + quantidade de matéria de H_2O).

Resolução: para calcular a fração em quantidade de matéria de água na solução, devemos determinar as quantidades de matéria de $C_3H_8O_3$ e H_2O:

$$\text{Quantidade de matéria de } C_3H_8O_3 = (50{,}0 \text{ mL de } C_3H_8O_3)\left(\frac{1{,}26 \text{ g de } C_3H_8O_3}{1 \text{ mL de } C_3H_8O_3}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_3H_8O_3}{92{,}1 \text{ g de } C_3H_8O_3}\right) = 0{,}684 \text{ mol}$$

$$\text{Quantidade de matéria de } H_2O = (500{,}0 \text{ mL de } H_2O)\left(\frac{1{,}00 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ mL de } H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18{,}0 \text{ g de } H_2O}\right) = 27{,}8 \text{ mols}$$

$$X_{H_2O} = \frac{\text{mol de } H_2O}{\text{mol de } H_2O + \text{mol de } C_3H_8O_3} = \frac{27{,}8}{27{,}8 + 0{,}684} = 0{,}976$$

Agora usaremos a lei de Raoult para calcular a pressão de vapor de água para a solução:

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} P_{H_2O}^\circ = (0{,}976)(23{,}8 \text{ torr}) = 23{,}2 \text{ torr}$$

A pressão de vapor da solução abaixou 0,6 torr em relação à de água pura.

PRATIQUE

A pressão de vapor de água pura a 110 °C é 1.070 torr. Uma solução de etilenoglicol e água tem pressão de vapor de 1,00 atm a 110 °C. Supondo que a lei de Raoult seja obedecida, qual é a fração em quantidade de matéria de etilenoglicol na solução?

Resposta: 0,290

Um gás ideal obedece à equação de gás ideal (Seção 10.4), e uma **solução ideal** obedece à lei de Raoult. As soluções reais aproximam-se melhor de um comportamento ideal quando a concentração de soluto é baixa e o soluto e o solvente têm tamanhos moleculares similares e tipos semelhantes de atrações intermoleculares.

Muitas soluções não obedecem exatamente à lei de Raoult; elas não são soluções ideais. Se as forças intermoleculares entre o solvente e o soluto são mais fracas que as interações entre solvente e solvente e entre soluto e soluto, a pressão de vapor do solvente tende a ser maior que a prevista pela lei de Raoult. Reciprocamente, quando as interações entre soluto e solvente são excepcionalmente fortes, como pode ser o caso quando existem ligações de hidrogênio, a pressão de vapor do solvente é mais baixa que a prevista pela lei de Raoult. Apesar da ocorrência do afastamento do comportamento ideal de uma solução, desprezaremos tal afastamento no restante deste capítulo.

Um olhar mais de perto Soluções ideais com dois ou mais componentes mais voláteis

As soluções algumas vezes têm dois ou mais componentes voláteis. A gasolina, por exemplo, é uma solução complexa contendo várias substâncias voláteis. Para obter algum entendimento de tais misturas, considere uma solução ideal contendo dois componentes, A e B. As pressões parciais dos vapores de A e B acima das soluções são dadas pela lei de Raoult:

$$P_A = X_A P_A^o \quad e \quad P_B = X_B P_B^o$$

A pressão de vapor total sobre a solução é a soma das pressões parciais de cada componente volátil:

$$P_{total} = P_A + P_B = X_A P_A^o + X_B P_B^o$$

Considere, por exemplo, uma mistura de benzeno (C_6H_6) e tolueno (C_7H_8) contendo 1,0 mol de benzeno e 2,0 mols de tolueno ($X_{ben} = 0,33$ e $X_{tol} = 0,67$). A 20 °C as pressões de vapor das substâncias puras são:

$$\text{Benzeno: } P_{ben}^o = 75 \text{ torr}$$

$$\text{Tolueno: } P_{tol}^o = 22 \text{ torr}$$

Assim, as pressões parciais de benzeno e tolueno acima da solução são:

$$P_{ben} = (0,33)(75 \text{ torr}) = 25 \text{ torr}$$

$$P_{tol} = (0,67)(22 \text{ torr}) = 15 \text{ torr}$$

A pressão de vapor é:

$$P_{total} = 25 \text{ torr} + 15 \text{ torr} = 40 \text{ torr}$$

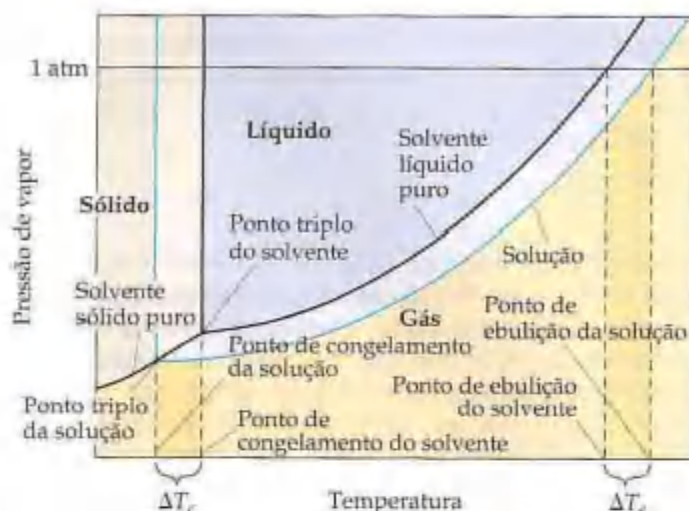
O vapor, conseqüentemente, é mais rico em benzeno, o componente mais volátil. A fração em quantidade de matéria do benzeno na fase de vapor é dada pela razão entre a pressão de vapor e a pressão total (Equação 10.15):

$$X_{ben} \text{ no vapor} = \frac{P_{ben}}{P_{total}} = \frac{25 \text{ torr}}{40 \text{ torr}} = 0,63$$

Apesar de o benzeno constituir apenas 33% das moléculas na solução, ele perfaz 63% das moléculas no vapor.

Quando as soluções ideais estão em equilíbrio com os respectivos vapores, o componente mais volátil da mistura será relativamente mais rico no vapor. Esse fato forma a base da *destilação*, técnica usada para separar (ou separar parcialmente) misturas contendo componentes voláteis. A destilação é o procedimento pelo qual um fabricante de bebidas alcoólicas as obtém usando um destilador e pelo qual as instalações petroquímicas atingem a separação do petróleo cru em gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante etc. (Figura 13.21). É também usado rotineiramente em pequena escala no laboratório. Um aparelho de *destilação fracionada* projetado especialmente para isso pode atingir em uma única operação um grau de separação que seria equivalente a várias destilações sucessivas.

Figura 13.21 Torres de destilação industriais, nas quais os componentes de uma mistura orgânica volátil são separados de acordo com a faixa de ponto de ebulição.

Figura 13.22 Os diagramas de fase para um solvente puro e para uma solução de um soluto não-volátil. A pressão de vapor do solvente sólido não é afetada pela presença de soluto se o sólido se congela sem conter uma concentração significante de soluto, como geralmente é o caso.

Elevação do ponto de ebulição

Nas seções 11.5 e 11.6 examinamos as pressões de vapor de substâncias puras e como estas podem ser usadas para construir diagramas de fases. Como os diagramas de fase de uma solução, e em conseqüência seus pontos de congelamento e ebulição, diferirão dos do solvente puro? A adição de um soluto não-volátil abaixa a pressão de vapor da solução. Portanto, como mostrado na Figura 13.22, a curva de pressão de vapor do líquido puro será deslocada para baixo com relação à curva de pressão de vapor do líquido puro; a qualquer temperatura, a pressão de vapor da solução é mais baixa que a do líquido puro. Recorde que o ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual a 1 atm. (Seção 11.5) No ponto de ebulição normal do líquido puro, a pressão de vapor da solução será menor que 1 atm (Figura 13.22). Dessa forma, necessita-se de uma temperatura mais alta para atingir a pressão de 1 atm. Portanto, *o ponto de ebulição da solução é mais alto que o ponto de ebulição do líquido puro.*

O aumento no ponto de ebulição em relação àquele do solvente puro, ΔT_e, é diretamente proporcional ao número de partículas do soluto por quantidade de matéria de moléculas do solvente. Sabemos que a molalidade expressa a quantidade de matéria do soluto por 1.000 g de solvente, o que representa uma quantidade de matéria de solvente fixa. Portanto, o ΔT_e é proporcional à molalidade:

$$\Delta T_e = K_e m \qquad [13.11]$$

O valor de K_e, chamado **constante molar de elevação do ponto de ebulição**, depende apenas do solvente. Alguns valores típicos para vários solventes comuns são dados na Tabela 13.4.

TABELA 13.4 Constantes molares de elevação do ponto de ebulição e de diminuição do ponto de congelamento

Solvente	Ponto de ebulição normal (°C)	K_e (°C mol/kg)	Ponto de congelamento normal (°C)	K_c (°C mol/kg)
Água, H_2O	100,0	0,51	0,0	1,86
Benzeno, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Etanol, C_2H_5OH	78,4	1,22	–114,6	1,99
Tetracloreto de carbono, CCl_4	76,8	5,02	–22,3	29,8
Clorofórmio, $CHCl_3$	61,2	3,63	–63,5	4,68

Para a água, K_e é 0,51 °C/mol/kg; conseqüentemente, uma solução aquosa 1 mol/kg de sacarose ou qualquer outra solução aquosa que seja 1 mol/kg em partículas de soluto não-volátil entrará em ebulição a temperatura de 0,51 °C mais alta que a água pura. A elevação do ponto de ebulição é proporcional à concentração de partículas do soluto, independentemente de essas partículas serem moléculas ou íons. Quando NaCl se dissolve em água, são formados 2 mols de partículas de soluto (1 mol de Na^+ e 1 mol de Cl^-) para cada mol de NaCl que se dissolve. Portanto, uma solução aquosa de 1 mol/kg de NaCl tem 1 mol/kg de Na^+ e 1 mol/kg de Cl^-, perfazendo um total de 2 mol/kg de partículas de soluto. Como resultado, a elevação do ponto de ebulição de uma solução de 1 mol/kg de

NaCl é aproximadamente (2 mol/kg)(0,51 °C/mol/kg) = 1 °C, duas vezes maior que a de uma solução 1 mol/kg de um não-eletrólito como a sacarose. Portanto, para determinar apropriadamente o efeito de certo soluto no ponto de ebulição (ou em qualquer outra propriedade coligativa) é importante saber se o soluto é um eletrólito ou um não-eletrólito. (seções 4.1 e 4.3)

Diminuição do ponto de congelamento

Quando uma solução congela, os cristais do solvente puro em geral se separam da solução; as moléculas de soluto normalmente não são solúveis na fase sólida do solvente. Quando as soluções aquosas são parcialmente congeladas, por exemplo, o sólido que se separa é praticamente gelo puro. Como resultado, a parte do diagrama de fases na Figura 13.22 que representa a pressão de vapor do sólido é a mesma que para o líquido puro. As curvas de pressão de vapor para as fases líquida e sólida encontram-se no ponto triplo. (Seção 11.6) Na Figura 13.22 vemos que o ponto triplo da solução deve estar a temperatura mais baixa que a do líquido puro porque a solução tem pressão de vapor mais baixa que a do líquido puro.

O ponto de congelamento de uma solução é a temperatura na qual os primeiros cristais do solvente puro começam a se formar em equilíbrio com a solução. Recorde, da Seção 11.6, que a linha representando o equilíbrio sólido–líquido aumenta aproximadamente de modo vertical a partir do ponto triplo. Como a temperatura do ponto triplo da solução é mais baixa que a do líquido puro, *o ponto de congelamento da solução é mais baixo que o do líquido puro.*

De maneira semelhante à elevação do ponto de ebulição, a diminuição do ponto de congelamento, ΔT_c, é diretamente proporcional à molalidade do soluto:

$$\Delta T_c = K_c m \qquad [13.12]$$

Os valores de K_c, a **constante molar de diminuição do ponto de congelamento**, para vários solventes comuns são dados na Tabela 13.4. Para a água, K_c é 1,86 °C/mol/kg; conseqüentemente, uma solução aquosa de 1 mol/kg de sacarose, ou qualquer outra solução aquosa que seja de 1 mol/kg de partículas de soluto não-volátil (como NaCl 0,5 mol/kg), congelará à temperatura de 1,86 °C mais baixa que a água pura. A redução do ponto de congelamento provocada por solutos explica o uso de anticongelantes em carros ("Como fazer 13.8") e de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) para fundir o gelo nas ruas durante o inverno.

COMO FAZER 13.8

O anticongelante automotivo consiste em etilenoglicol ($C_2H_6O_2$), um não-eletrólito não-volátil. Calcule o ponto de ebulição e o ponto de congelamento de uma solução de 25% em massa de etilenoglicol em água.

Solução

Análise e Planejamento: para calcular a elevação do ponto de ebulição e a redução do ponto de congelamento usando as equações 13.11 e 13.12, devemos expressar a concentração da solução como molalidade. Vamos supor que temos 1.000 g de solução. Como a solução é 25,0% em massa de etilenoglicol, as massas de etilenoglicol e água na solução são 250 e 750 g, respectivamente. Usando essas quantidades, podemos calcular a molalidade da solução, a qual usamos com as constantes molares de elevação do ponto de ebulição e redução do ponto de congelamento (Tabela 13.4) para calcular ΔT_e e ΔT_c. Adicionamos ΔT_e ao ponto de ebulição e subtraímos ΔT_c do ponto de congelamento do solvente para obter o ponto de ebulição e o ponto de congelamento.

Resolução: a molalidade da solução é calculada como se segue:

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{quantidade de matéria de } C_2H_6O_2}{\text{quilogramas de } H_2O} = \left(\frac{250 \text{ g de } C_2H_6O_2}{750 \text{ g de } H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } C_2H_6O_2}{62{,}1 \text{ g de } C_2H_6O_2}\right)\left(\frac{1.000 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ kg de } H_2O}\right)$$

$$= 5{,}37 \text{ mol/kg}$$

Podemos agora usar as equações 13.11 e 13.12 para calcular as variações nos pontos de ebulição e congelamento:

$$\Delta T_e = K_e m = (0{,}51 \text{ °C/mol/kg})(5{,}37 \text{ mol/kg}) = 2{,}7 \text{ °C}$$

$$\Delta T_c = K_c m = (1{,}86 \text{ °C/mol/kg})(5{,}37 \text{ mol/kg}) = 10{,}0 \text{ °C}$$

Conseqüentemente, os pontos de ebulição e congelamento da solução são:

$$\text{Ponto de ebulição} = (\text{pe normal do solvente}) + \Delta T_e$$
$$= 100{,}0 \text{ °C} + 2{,}7 \text{ °C} = 102{,}7 \text{ °C}$$

$$\text{Ponto de congelamento} = (\text{pc normal do solvente}) - \Delta T_c$$
$$= 0{,}0 \text{ °C} - 10{,}0 \text{ °C} = -10{,}0 \text{ °C}$$

Comentário: observe que a solução é um líquido com faixa de temperatura mais larga que do solvente puro.

PRATIQUE

Calcule o ponto de congelamento de uma solução contendo 0,600 kg de $CHCl_3$ e 42,0 g de eucaliptol ($C_{10}H_{18}O$), uma substância de fragrância encontrada nas folhas do eucalipto (veja Tabela 13.4).

Resposta: –65,6 °C

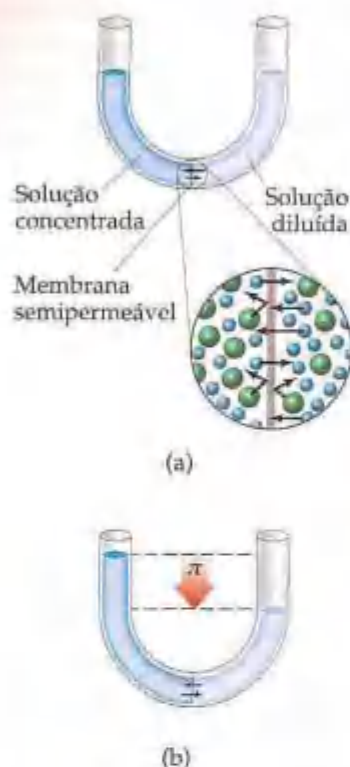



Figura 13.23 Osmose: (a) movimento resultante de um solvente a partir do solvente puro ou de uma solução com baixa concentração de soluto para uma solução com alta concentração de soluto; (b) a osmose pára quando a altura da coluna for tal que a pressão exercida sobre o lado esquerdo da membrana é suficiente para opor-se ao movimento resultante de solvente. Nesse ponto, a solução à esquerda tornou-se mais diluída, mas ainda existe uma diferença na concentração entre as duas soluções.

COMO FAZER 13.9

Coloque as seguintes soluções aquosas em ordem de seus pontos de congelamento esperados: 0,050 mol/kg de $CaCl_2$; 0,15 mol/kg de NaCl; 0,10 mol/kg de HCl; 0,050 de $HC_2H_3O_2$; 0,10 mol/kg de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Solução

Análise e Planejamento: o ponto de congelamento mais baixo corresponderá à solução com a maior concentração de partículas de soluto. Para determinar a concentração total de partículas de soluto em cada caso, devemos determinar se a substância é um não-eletrólito ou um eletrólito e considerar o número de íons formados quando ela ioniza.

Resolução: $CaCl_2$, NaCl e HCl são eletrólitos fortes, $HC_2H_3O_2$ é um eletrólito fraco e $C_{12}H_{22}O_{11}$ é um não-eletrólito. A molalidade de cada solução em número total de partículas é como segue:

$$0{,}050 \text{ mol/kg de } CaCl_2 \Rightarrow 0{,}050 \text{ mol/kg em } Ca^{2+} \text{ e } 0{,}10 \text{ mol/kg de } Cl^- \Rightarrow 0{,}15 \text{ mol/kg de partículas}$$

$$0{,}15 \text{ mol/kg de NaCl} \Rightarrow 0{,}15 \text{ mol/kg de } Na^+ \text{ e } 0{,}15 \text{ mol/kg de } Cl^- \Rightarrow 0{,}30 \text{ mol/kg de partículas}$$

$$0{,}10 \text{ mol/kg de HCl} \Rightarrow 0{,}10 \text{ mol/kg de } H^+ \text{ e } 0{,}10 \text{ mol/kg em } Cl^- \Rightarrow 0{,}20 \text{ mol/kg de partículas}$$

$$0{,}050 \text{ mol/kg de } HC_2H_3O_2 \Rightarrow \text{eletrólito fraco} \Rightarrow \text{entre } 0{,}050 \text{ mol/kg e } 0{,}10 \text{ mol/kg de partículas}$$

$$0{,}10 \text{ mol/kg de } C_{12}H_{22}O_{11} \Rightarrow \text{não-eletrólito} \Rightarrow 0{,}10 \text{ mol/kg de partículas}$$

Como os pontos de congelamento dependem da molalidade total de partículas na solução, a ordem esperada é 0,15 mol/kg de NaCl (ponto de congelamento mais baixo), 0,10 mol/kg de HCl, 0,050 mol/kg de $CaCl_2$, 0,10 mol/kg de $C_{12}H_{22}O_{11}$ e 0,050 mol/kg de $HC_2H_3O_2$ (maior ponto de congelamento).

PRATIQUE

Qual dos seguintes solutos produzirá o maior aumento no ponto de ebulição na adição de 1 kg água: 1 mol de $Co(NO_3)_2$, 2 mols de KCl, 3 mol de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$)?

Resposta: 2 mols de KCl porque ele contém a concentração mais alta de partículas, 2 mol/kg de K^+ e 2 mol/kg de Cl^-, fornecendo 4 mol/kg no total.

Osmose

Determinados materiais, incluindo muitas membranas em sistemas biológicos e substâncias sintéticas como celofane, são *semipermeáveis*. Quando em contato com uma solução, eles permitem que algumas moléculas passem através de sua rede de poros minúsculos, mas outras não. Geralmente permitem que moléculas pequenas de solvente como a água passem pelos poros, mas bloqueiam as moléculas ou íons maiores do soluto.

Considere uma situação na qual apenas as moléculas de solvente são capazes de passar através da membrana. Se tal membrana é colocada entre duas soluções de diferentes concentrações, as moléculas do solvente movimentam-se em ambos os sentidos pela membrana. Entretanto, a concentração do *solvente* é mais alta na solução contendo menos soluto, logo a taxa na qual o solvente passa da solução menos concentrada para a mais concentrada é maior que a taxa no sentido oposto. Portanto, existe um movimento resultante de moléculas do solvente da solução menos concentrada para a solução mais concentrada. Nesse processo, chamado **osmose**, *o movimento resultante do solvente é sempre no sentido da solução com a maior concentração de soluto.*

A Figura 13.23(a) mostra duas soluções separadas por uma membrana semipermeável. O solvente move-se através da membrana da direita para a esquerda, como se as soluções fossem levadas a atingir concentrações iguais.

Como resultado, os níveis de líquidos nos dois braços tornam-se diferentes. Eventualmente, a diferença de pressão resultante das alturas diferentes do líquido nos dois braços torna-se tão grande que o fluxo resultante de solvente pára, como mostrado na Figura 13.23(b). Alternativamente, podemos aplicar pressão no braço da esquerda do aparelho, como mostrado na Figura 13.24, para parar o fluxo resultante de solvente. A pressão necessária para prevenir a osmose é a **pressão osmótica,** π, da solução. A pressão osmótica obedece a uma lei similar em forma à lei de gás ideal, $\pi V = nRT$, onde V é o volume da solução, n é a quantidade de matéria do soluto, R é a constante do gás ideal e T é a temperatura na escala Kelvin. A partir dessa equação, podemos escrever:

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT = cRT \quad [13.13]$$

onde c é a concentração em quantidade de matéria.

Figura 13.24 A pressão aplicada no braço à esquerda do aparelho pára o movimento líquido de solvente a partir do lado direito da membrana semipermeável. Essa pressão aplicada é a pressão osmótica da solução.

Se duas soluções de pressões osmóticas idênticas são separadas por uma membrana semipermeável, não ocorrerá osmose. As duas soluções são *isotônicas*. Se uma solução é de pressão osmótica mais baixa, ela é *hipotônica* em relação à solução mais concentrada. A solução mais concentrada é *hipertônica* em relação à outra.

A osmose tem papel muito importante nos seres vivos. As membranas dos glóbulos vermelhos, por exemplo, são semipermeáveis. Colocar uma célula de glóbulos vermelhos em uma solução hipertônica em relação à solução intracelular (a solução de dentro das células) faz com que a água se mova para fora da célula, como mostrado na Figura 13.25. Isso ocasiona o secamento da célula, um processo chamado *murchamento*. Colocar a célula em uma solução hipotônica em relação ao fluido intracelular faz com que a água se mova para dentro da célula. Isso faz a célula se romper, um processo chamado *hemólise*. As pessoas que precisam de reposição de fluidos ou nutrientes para o organismo, mas não podem ser alimentadas via oral, recebem soluções por infusão intravenosa (IV), que coloca nutrientes diretamente nas veias. Para prevenir o murchamento ou a hemólise dos glóbulos vermelhos, as soluções IV devem ser isotônicas em relação aos fluidos intracelulares.

Figura 13.25 A osmose através da membrana semipermeável de uma célula de glóbulo vermelho: (a) murchamento provocado pelo movimento de água a partir da célula; (b) hemólise provocada pelo movimento de água para dentro da célula.

COMO FAZER 13.10

A pressão osmótica média do sangue é 7,7 atm a 25 °C. Qual concentração de glicose ($C_6H_{12}O_6$) será isotônica com o sangue?

Solução

Análise e Planejamento: como são dadas a pressão osmótica e a temperatura, podemos determinar a concentração usando a Equação 13.13.

Resolução:

$$\pi = cRT$$

$$\text{mol/L} = \frac{\pi}{RT} = \frac{7{,}7 \text{ atm}}{\left(0{,}0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(298 \text{ K})} = 0{,}31 \text{ mol/L}$$

Comentário: em situações clínicas, as concentrações das soluções geralmente são expressas como porcentagens em massa. A porcentagem em massa de uma solução de 0,31 mol/L de glicose é 5,3%. A concentração de NaCl, que é isotônica com o sangue, é de 0,16 mol/L porque NaCl ioniza-se para formar duas partículas, Na^+ e Cl^- (uma solução de 0,155 mol/L de NaCl é de 0,310 mol/L de partículas). Uma solução de 0,16 mol/L de NaCl é 0,9% em massa de NaCl. Esse tipo de solução é conhecido como solução salina fisiológica.

PRATIQUE

Qual é a pressão osmótica a 20 °C de uma solução de 0,0020 mol/L de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

Resposta: 0,048 atm ou 37 torr.

Existem muitos exemplos interessantes de osmose. Um pepino colocado em uma salmoura concentrada perde água via osmose e murcha virando um picles. Se uma cenoura que se tornou mole por causa de perda de água para a atmosfera é colocada em água, a água se move para dentro da cenoura por osmose, fazendo com que ela se torne firme novamente. As pessoas que comem muita comida salgada retêm água nas células dos tecidos e no espaço intercelular por causa da osmose. A expansão ou inchamento resultante é chamada *edema*. A água se move do solo para dentro das raízes das plantas e, subseqüentemente, para as partes mais altas delas, no mínimo em parte devido à osmose. As bactérias nas carnes salgadas ou frutas enlatadas perdem água por osmose, murchando e morrendo, assim preservando os alimentos.

Na osmose a água se move de uma área de alta concentração de água (baixa concentração de soluto) para uma área de baixa concentração de água (alta concentração de soluto). O movimento de uma substância a partir de uma área onde sua concentração é alta para uma área onde sua concentração é baixa é espontâneo. As células biológicas transportam não apenas água, mas também outros materiais específicos pelas paredes de suas membranas. Isso permite que os nutrientes entrem e os materiais inúteis saiam. Em alguns casos, as substâncias devem mover-se de uma área de baixa concentração para outra de alta concentração. Esse movimento — chamado *transporte ativo* — não é espontâneo, logo as células devem gastar energia para realizá-lo.

Determinação da massa molar

ATIVIDADE
Determinação da massa molar

As propriedades coligativas das soluções fornecem uma maneira útil de determinar experimentalmente a massa molar. Quaisquer das quatro propriedades coligativas podem ser usadas, como mostrado em "Como fazer 13.11 e 13.12".

COMO FAZER 13.11

Uma solução de um não-eletrólito não-volátil foi preparada pela dissolução de 0,250 g da substância em 40,0 g de CCl_4. O ponto de ebulição da solução resultante foi 0,357 °C mais alto que o do solvente puro. Calcule a massa molar do soluto.

Solução

Análise e Planejamento: dadas a elevação do ponto de ebulição da solução, $\Delta T_e = 0{,}357\ °C$, e a Tabela 13.4, que fornece o K_e para o solvente (CCl_4), $K_e = 5{,}02\ °C/mol/kg$. Portanto, podemos usar a Equação 13.11, $\Delta T_e = K_e m$, para calcular a molalidade da solução. Podemos usar a molalidade e a quantidade de solvente (40,0 g de CCl_4) para calcular a quantidade de matéria do soluto. Finalmente, a massa molar do soluto é igual à massa por mol, de forma que dividimos a massa do soluto (0,250 g) pela quantidade de matéria que acabamos de calcular.

Resolução: da Equação 13.11 temos:

$$\text{Molalidade} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0{,}357\ °C}{5{,}02\ °C\ /\ mol\ /\ kg} = 0{,}0711\ \ mol\ /\ kg$$

Portanto, a solução contém 0,0711 mol de soluto por quilograma de solvente. A solução foi preparada usando 40,0 g = 0,0400 kg de solvente (CCl_4). A quantidade de matéria de soluto na solução é, por isso:

$$(0{,}0400\ \text{kg de } CCl_4)\left(0{,}0711\ \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de } CCl_4}\right) = 2{,}84 \times 10^{-3}\ \text{mol de soluto}$$

A massa molar do soluto é a massa por mol da substância:

$$\text{Massa molar} = \frac{0{,}250\ g}{2{,}84 \times 10^{-3}\,mol} = 88{,}0\ g/mol$$

PRATIQUE

A cânfora ($C_{10}H_{16}O$) funde-se a 179,8 °C e tem constante de diminuição do ponto de congelamento particularmente grande, K_c = 40,0 °C/mol/kg. Quando 0,186 g de uma substância orgânica de massa molar desconhecida é dissolvido em 22,01 g de cânfora líquida, encontra-se que o ponto de congelamento da mistura é 176,7 °C. Qual é a massa molar do soluto?

Resposta: 110 g/mol

COMO FAZER 13.12

A pressão osmótica de uma solução aquosa de determinada proteína foi medida para que se determine a respectiva massa molar. A solução continha 3,50 mg de proteína dissolvidos em água suficiente para perfazer 5,00 mL de solução. Encontrou-se uma pressão osmótica para a solução a 25 °C de 1,54 torr. Calcule a massa molar da proteína.

Solução

Análise e Planejamento: a temperatura (T = 25 °C) e a pressão osmótica (π = 1,54 torr) são dadas e sabemos o valor de R, logo podemos usar a Equação 13.13 para calcular a concentração em quantidade de matéria da solução, c. Fazendo isso, devemos converter a temperatura de °C para K e a pressão osmótica de torr para atm. Em seguida usaremos a concentração em quantidade de matéria e o volume da solução (5,00 mL) para determinar a quantidade de matéria do soluto. Finalmente, obtemos a massa molar dividindo a massa do soluto (3,50 mg) pela quantidade de matéria do soluto.

Resolução: resolvendo a Equação 13.13 para concentração em quantidade de matéria, temos:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\pi}{RT} = \frac{(1{,}54 \text{ torr})\left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right)}{\left(0{,}0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(298 \text{ K})} = 8{,}28 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como o volume da solução é 5,00 mL = $5{,}00 \times 10^{-3}$ L, a quantidade de matéria de proteína deve ser:

$$\text{Quantidade de matéria} = (0{,}828 \times 10^{-3} \text{ mol/L})\ (5{,}00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 4{,}14 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

A massa molar é a massa por quantidade de matéria da substância. A amostra tem massa de 3,50 mg = $3{,}50 \times 10^{-3}$ g. A massa molar é a massa em gramas dividida pela quantidade de matéria:

$$\text{Massa molar} = \frac{\text{gramas}}{\text{quantidade de matéria}} = \frac{3{,}50 \times 10^{-3} \text{ g}}{4{,}14 \times 10^{-7} \text{ mol}} = 8{,}45 \times 10^{3} \text{ g/mol}$$

Comentário: em virtude de as pequenas pressões poderem ser medidas facilmente e com precisão, as medidas de pressão osmótica fornecem um excelente modo de determinar massas molares de moléculas grandes.

PRATIQUE

Uma amostra de 2,05 g de poliestireno plástico foi dissolvida em tolueno em quantidade suficiente para formar 0,100 L de solução. Encontrou-se uma pressão osmótica para essa solução de 1,21 kPa a 25 °C. Calcule a massa molar do poliestireno.

Resposta: $4{,}20 \times 10^{4}$ g/mol

13.6 Colóides

Quando partículas de argila finamente divididas estão dispersas em água, elas eventualmente precipitam da água devido à gravidade. As partículas de argila dispersas são muito maiores que as moléculas e consistem em milhares ou até milhões de átomos. Em comparação, as partículas dispersas de uma solução são de tamanho molecular. Entre esses extremos, localizam-se as partículas dispersas, que são maiores que moléculas, mas não são tão grandes para que os componentes da misturam separem-se sob a influência da gravidade.

Esses tipos intermediários de dispersões ou suspensões são chamados **dispersões coloidais**, ou simplesmente **colóides**. Os colóides formam a linha divisória entre as soluções e as misturas heterogêneas. Como as soluções, os colóides podem ser gases, líquidos ou sólidos. Exemplos de cada um estão relacionados na Tabela 13.6.

O tamanho da partícula dispersa é usado para classificar a mistura como um colóide. As partículas coloidais variam em diâmetro a partir de 10 até 2.000 Å. As partículas dos solutos são menores. As partículas coloidais podem conter muitos átomos, íons ou moléculas. A molécula de hemoglobina, por exemplo, que transporta oxigênio no sangue, tem dimensões moleculares de 65 Å × 55 Å × 50 Å e massa molecular de 64.500 *u*.

Um olhar mais de perto Propriedades coligativas de soluções de eletrólitos

As propriedades coligativas das soluções dependem da concentração total de partículas de soluto, independentemente de essas partículas serem íons ou moléculas. Assim, esperamos que uma solução de 0,100 mol/kg de NaCl tenha diminuição do ponto de congelamento de (0,200 mol/kg)(1,86 °C/mol/kg) = 0,372 °C porque ela é 0,100 mol/kg de $Na^+(aq)$ e 0,100 mol/kg de $Cl^-(aq)$. Entretanto, a redução do ponto de congelamento é apenas 0,348 °C e a situação é semelhante para outros eletrólitos fortes. Uma solução de 0,100 mol/kg de KCl, por exemplo, congela-se a −0,344 °C.

A diferença entre as propriedades coligativas esperadas e observadas para eletrólitos fortes deve-se às atrações eletrostáticas entre os íons. À medida que os íons movimentam-se ao redor da solução, os íons de cargas opostas colidem e 'grudam-se' por momentos curtos. Enquanto estão juntos, comportam-se como partículas únicas chamadas *par iônico* (Figura 13.26). O número de partículas independentes é conseqüentemente reduzido, provocando queda na redução do ponto de congelamento (bem como na elevação do ponto de ebulição, na redução da pressão de vapor e na pressão osmótica).

Figura 13.26 Solução de NaCl que contém não apenas íons $Na^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$ separados, mas também pares de íons. Os íons emparelhados tornam-se mais predominantes à medida que a concentração da solução aumenta.

Uma medida da extensão na qual os eletrólitos dissociam-se é o *fator de van't Hoff*, *i*. Esse fator é a razão entre o valor real de uma propriedade coligativa e o valor calculado supondo que a substância seja um não-eletrólito. Usando a diminuição do ponto de congelamento, por exemplo, temos:

$$i = \frac{\Delta T_c\,(\text{medido})}{\Delta T_c\,(\text{calculado para não-eletrólito})} \qquad [13.14]$$

O valor ideal de *i* pode ser determinado para um sal a partir do número de íons por fórmula unitária. Para NaCl, por exemplo, o fator de van't Hoff é 2 porque NaCl consiste em um Na^+ e um Cl^- por fórmula unitária; para K_2SO_4 é 3 porque K_2SO_4 consiste em dois K^+ e um SO_4^{2-}. Na ausência de qualquer informação sobre o valor real de *i* para uma solução, usamos o valor ideal nos cálculos.

A Tabela 13.5 fornece os fatores de van't Hoff para várias substâncias em diferentes diluições. Duas tendências são evidentes nesses dados. Na primeira, a diluição afeta o valor de *i* para eletrólitos; quanto mais diluída a solução, mais o valor de *i* aproxima-se do valor ideal ou valor limitante. Assim, a extensão do emparelhamento de íons nas soluções de eletrólitos diminui com a diluição. Na segunda, quanto menor os módulos das cargas nos íons, menor é o afastamento de *i* do valor limitante porque a extensão do emparelhamento dos íons diminui à medida que os módulos das cargas iônicas diminuem. Ambas as tendências são coerentes com a eletrostática simples: a força de interação entre duas partículas carregadas diminui à proporção que aumenta a distância entre elas e os módulos das cargas diminuem.

TABELA 13.5 Fatores de van't Hoff para várias substâncias a 25 °C

	Concentração			
Composto	**0,100 mol/kg**	**0,0100 mol/kg**	**0,00100 mol/kg**	**Valor limitante**
Sacarose	1,00	1,00	1,00	1,00
NaCl	1,87	1,94	1,97	2,00
K_2SO_4	2,32	2,70	2,84	3,00
$MgSO_4$	1,21	1,53	1,82	2,00

TABELA 13.6 Tipos de colóides

Fase do colóide	Substância dispersante (semelhante a solvente)	Substância dispersa (semelhante a soluto)	Tipo de colóide	Exemplo
Gás	Gás	Gás	–	Nenhum (todos são soluções)
Gás	Gás	Líquido	Aerossol	Nevoeiro
Gás	Gás	Sólido	Aerossol	Fumaça
Líquido	*Líquido*	*Gás*	*Espuma*	*Chantili*
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsão	Leite
Líquido	Líquido	Sólido	Sol	Tinta
Sólido	Sólido	Gás	Espuma sólida	Marshmallow
Sólido	Sólido	Líquido	Emulsão sólida	Manteiga
Sólido	Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidro vermelho

Apesar de as partículas coloidais poderem ser tão pequenas que a dispersão pareça uniforme mesmo sob um microscópio, elas são grandes o suficiente para desviar a luz de modo eficiente. Conseqüentemente, a maioria dos colóides parece nebuloso ou opaco a menos que sejam muito diluídos. (O leite homogeneizado é um colóide.) Além disso, como desviam a luz, um feixe de luz pode ser visto como se passasse através de uma suspensão coloidal, como mostrado na Figura 13.27. O desvio da luz por partículas coloidais, conhecido como **efeito Tyndall**, faz com que seja possível ver o feixe de luz de um automóvel em uma estrada com nevoeiro ou com poeira, ou a luz solar passando pela cobertura de uma floresta (Figura 13.28(a)). Nem todos os comprimentos de onda são desviados na mesma extensão. Como resultado, toda vez que o Sol está próximo ao horizonte e o ar contém poeira, fumaça ou outras partículas de tamanho coloidal, vemos a atmosfera no horizonte com uma cor vermelho-brilhante (Figura 13.28(b)).

Figura 13.27 Ilustração do efeito Tyndall. O recipiente à esquerda contém uma suspensão coloidal; o da direita, uma solução. O caminho do feixe de luz através da suspensão coloidal é visto porque a luz é desviada pelas partículas coloidais. A luz não é desviada pelas moléculas individuais de soluto na solução.

Colóides hidrofílicos e hidrofóbicos

Os colóides mais importantes são aqueles nos quais o meio dispersante é a água. Esses colóides podem ser **hidrofílicos** ('amigos da água', ou seja, interagem com a água) ou **hidrofóbicos** ('temem a água', isto é, não sofrem interação com a água). Os colóides hidrofílicos são mais parecidos com as soluções que examinamos anteriormente. No corpo humano, as moléculas extremamente grandes que constituem substâncias importantes como as enzimas e os anticorpos são mantidas em suspensão por interações com as moléculas de água na vizinhança. As moléculas dobram-se de tal modo que os grupos hidrofóbicos ficam afastados das moléculas de água, na 'parte interna' das moléculas dobradas, enquanto os grupos hidrofílicos polares permanecem na superfície, interagindo com as moléculas de água. Esses grupos hidrofílicos geralmente contêm oxigênio e nitrogênio. Alguns exemplos são mostrados na Figura 13.29.

(a)

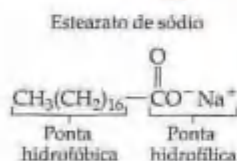
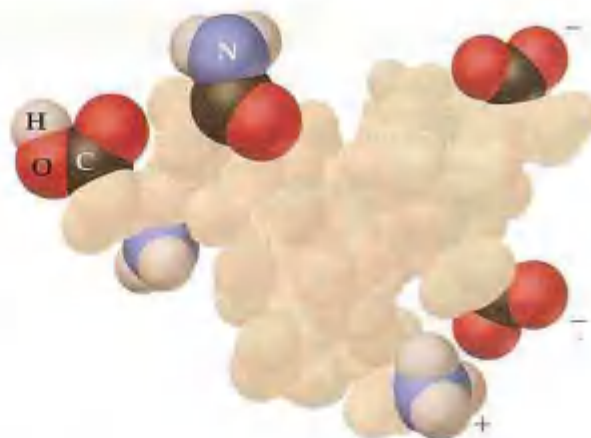
(b)

Figura 13.28 (a) Desvio da luz do Sol por partículas coloidais no ar nebuloso de uma floresta. (b) Desvio da luz por fumaça, ou partículas de sujeira, produz um pôr-do-sol vermelho-brilhante.

Figura 13.29 Exemplos de grupos hidrofílicos na superfície de uma molécula gigante (macromolécula) que ajuda a manter a molécula suspensa em água.

Estearato de sódio

$CH_3(CH_2)_{16}$—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-Na^+$

Ponta hidrofóbica | Ponta hidrofílica

Os colóides hidrofóbicos podem ser preparados em água apenas se eles são estabilizados de alguma forma. Caso contrário, sua falta natural de afinidade pela água faz com que eles se separem dela. Os colóides hidrofóbicos podem ser estabilizados por adsorção de íons na superfície, como mostrado na Figura 13.30. (*Adsorção* significa aderir à superfície. É diferente de *absorção*, que significa passar para o interior, como quando uma esponja absorve água.) Esses íons adsorvidos podem interagir com a água e, conseqüentemente, estabilizar o colóide. Ao mesmo tempo, a repulsão mútua entre as partículas de colóides com os íons adsorvidos de mesma carga previne que as partículas se choquem e fiquem maiores.

Os colóides hidrofóbicos podem também ser estabilizados pela presença de grupos hidrofílicos em suas superfícies. Pequenas gotas de óleo são hidrofóbicas, por exemplo, de forma que não permanecem suspensas em água. Em vez disso, elas se separam, formando uma parte oleosa na superfície. O estearato de sódio (cuja estrutura está ao lado), ou qualquer substância análoga contendo um lado que é hidrofílico (polar ou carregado) e um lado que é hidrofóbico (apolar), estabilizará uma suspensão de óleo em água. A estabilização resulta da interação dos lados hidrofóbicos dos íons estearato com a gota de óleo e do lado hidrofílico com a água, como mostrado na Figura 13.31.

A estabilização de colóides tem aplicação interessante no sistema digestivo. Quando as gorduras na dieta atingem o intestino delgado, um hormônio faz com que a vesícula biliar excrete um fluido chamado bile. Entre os componentes da bile estão compostos que têm estrutura química semelhante ao estearato de sódio, isto é, eles têm uma ponta hidrofílica (polar) e uma ponta hidrofóbica (apolar). Esses compostos emulsionam as gorduras presentes no intestino e permitem a digestão e a absorção de vitaminas solúveis em gordura pelas paredes do intestino. O termo *emulsionar* significa 'formar uma emulsão',

Figura 13.30 Ilustração esquemática da estabilização de um colóide hidrofóbico em água por íons adsorvidos.

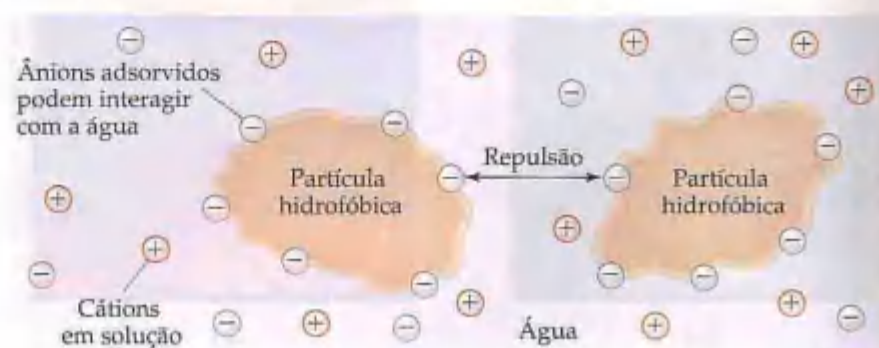
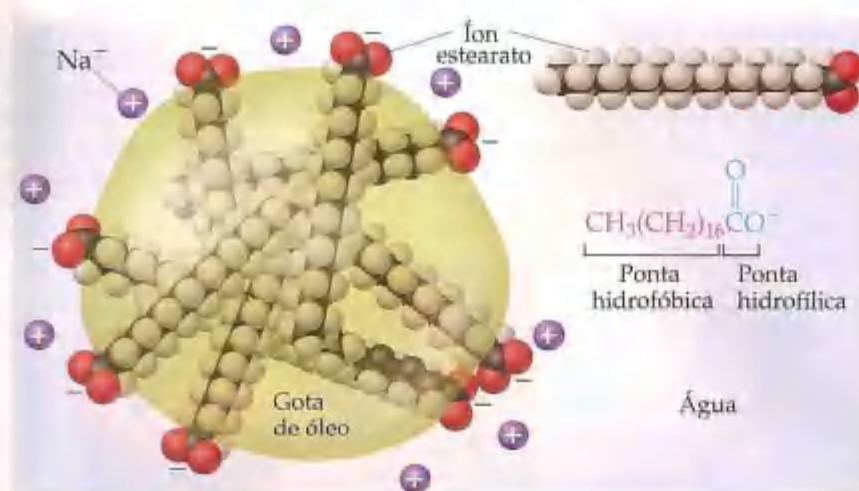



Figura 13.31 Estabilização de uma emulsão de óleo em água por íons estearato.

uma suspensão de um líquido em outro (Tabela 13.6). Uma substância que ajuda na formação de uma emulsão é chamada agente emulsificador. Se você ler os rótulos nos alimentos e outros materiais, você encontrará que uma variedade de produtos químicos é usada como agentes emulsificadores. Esses produtos químicos normalmente têm uma ponta hidrofílica e uma ponta hidrofóbica.

Remoção de partículas coloidais

As partículas coloidais freqüentemente devem ser removidas de um meio dispersante, como na remoção da fumaça das chaminés ou da nata do leite. Como as partículas coloidais são muito pequenas, não podem ser separadas por filtração simples. Em vez disso, as partículas coloidais devem ser aumentadas por processo chamado *coagulação*. As partículas maiores resultantes podem, então, ser separadas pela filtração ou simplesmente pela decantação.

O aquecimento ou a adição de um eletrólito à mistura pode provocar a coagulação. O aquecimento da dispersão coloidal aumenta o movimento das partículas e, assim, o número de colisões. As partículas aumentam de tamanho conforme grudam uma nas outras depois de colidirem. A adição de eletrólitos neutraliza as cargas superficiais das partículas, conseqüentemente removendo as repulsões eletrostáticas que evitam que se agrupem. Onde quer que os rios deságüem nos oceanos ou outros locais de águas salgadas, por exemplo, a argila suspensa no rio é depositada como um delta quando ela se mistura com os eletrólitos da água salgada.

As membranas semipermeáveis podem também ser usadas para separar íons de partículas coloidais, uma vez que os íons podem passar pela membrana, mas as partículas coloidais não podem. Esse tipo de separação é conhecido como *diálise* e é usado para purificar o sangue em aparelhos de hemodiálise. Os rins removem esses produtos residuais do metabolismo do sangue. Em um aparelho de hemodiálise, o sangue circula por um tubo dialisador imerso em solução lavadora. A solução lavadora é isotônica em íons que devem ser retidos pelo sangue, mas tem deficiência dos produtos residuais. Portanto, os resíduos dialisam-se do sangue, mas os íons não.

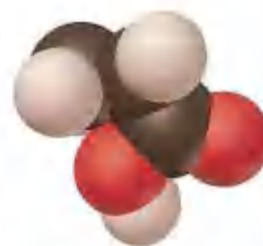
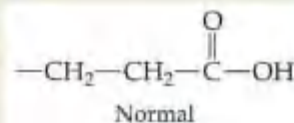
A química e a vida Anemia falciforme

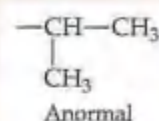
O sangue contém uma proteína complexa chamada *hemoglobina* que transporta oxigênio dos pulmões para outras partes do corpo. Na doença genética conhecida como *anemia falciforme*, as moléculas de hemoglobina são anormais e têm solubilidade mais baixa, especialmente em sua forma não-oxigenada. Conseqüentemente, até cerca de 85% da hemoglobina nos glóbulos vermelhos cristalizam na solução.

A razão para a insolubilidade da hemoglobina na anemia falciforme pode ser determinada por uma variação estrutural em certa parte de uma cadeia lateral de aminoácido. As moléculas de hemoglobina normal têm aminoácido em sua constituição com a seguinte cadeia lateral projetando-se do corpo principal da molécula:

$$-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

Normal

Normal

Essa cadeia lateral termina com um grupo polar, que contribui para a solubilidade da molécula de hemoglobina em água. Nas moléculas de hemoglobina de pessoas que sofrem de anemia falciforme, a cadeia lateral é de um tipo diferente:

$$\begin{array}{l} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \ \ \ | \\ \ \ \ \text{CH}_3 \end{array}$$

Anormal

Anormal

Esse grupo anormal de átomos é apolar (hidrofóbico), e sua presença leva à agregação dessa forma defeituosa de hemoglobina em partículas muito grandes para permanecer suspensas nos fluidos biológicos. Ela também faz com que as células se distorçam em forma de foice, como mostrado na Figura 13.32. As células em formato de foice obstruem as capilaridades, provocando dor intensa e deterioração gradual de órgãos vitais. A doença é hereditária e, se ambos os pais carregam genes defeituosos, é provável que os filhos possuam apenas hemoglobinas anormais.

Figura 13.32 Micrografia obtida com microscópio eletrônico mostrando glóbulos vermelhos normais e glóbulos vermelhos falciformes.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

0,100 L de uma solução é preparado pela dissolução de 0,441 g de $CaCl_2(s)$ em água. **(a)** Calcule a pressão osmótica dessa solução a 27 °C, supondo que ela está completamente dissociada em seus íons constituintes. **(b)** A pressão osmótica medida dessa solução é 2,56 atm a 27 °C. Explique por que ela é menor que o valor calculado em (a), e calcule o fator de van't Hoff, i, para o soluto nessa solução. (Veja o quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 13.5.) **(c)** A entalpia de dissolução para o $CaCl_2$ é $\Delta H = -81{,}3$ kJ/mol. Se a temperatura final da solução era 27 °C, qual era a temperatura inicial? (Suponha que a densidade da solução seja 1,00 g/mL, que seu calor específico seja 4,18 J/g K e que a solução não perca calor para a vizinhança.)

Solução **(a)** A pressão osmótica é dada pela Equação 13.13, $\pi = cRT$. Conhecemos a temperatura, $T = 27$ °C $= 300$ K, e a constante dos gases, $R = 0{,}0821$ L atm/ mol K. Podemos calcular a concentração em quantidade de matéria da solução a partir da massa de $CaCl_2$ e o volume da solução:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \left(\frac{0{,}441 \text{ g de CaCl}_2}{0{,}100 \text{ L}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de CaCl}_2}{111{,}0 \text{ g de CaCl}_2}\right) = 0{,}0397 \text{ mol de CaCl}_2\text{/L}$$

Compostos iônicos solúveis são eletrólitos fortes. (Seções 4.1 e 4.3) Portanto, $CaCl_2$ consiste em cátions metálicos (Ca^{2+}) e ânions não-metálicos (Cl^-). Quando completamente dissociado, cada unidade de $CaCl_2$ forma três íons (um Ca^{2+} e dois Cl^-). Dessa forma, a concentração total de íons na solução é (3)(0,0397 mol/L) = 0,119 mol/L, e a pressão osmótica é:

$$\pi = cRT = (0{,}119 \text{ mol/L})(0{,}0821 \text{ L atm/mol K})(300 \text{ K}) = 2{,}93 \text{ atm}$$

(b) Os valores reais das propriedades coligativas de eletrólitos são menores que os calculados porque as interações eletrostáticas entre os íons limitam seus movimentos independentes. Nesse caso, o fator de van't Hoff, que mede a extensão na qual os eletrólitos dissociam-se em íons, é dado por:

$$i = \frac{\pi(\text{medida})}{\pi(\text{calculado para não-eletrólito})}$$

$$= \frac{2{,}56 \text{ atm}}{(0{,}0397 \text{ mol/L})\ (0{,}0821 \text{ L atm/mol K})\ (300 \text{ K})} = 2{,}62$$

Assim, a solução comporta-se como se $CaCl_2$ tivesse se dissociado em 2,62 partículas em vez do ideal 3.

(c) Se a solução é 0,0397 mol/L em $CaCl_2$ e tem volume total de 0,100 L, a quantidade de matéria do soluto é (0,100 L) (0,0397 mol/L) = 0,00397 mol. Conseqüentemente, a quantidade de calor gerado na formação da solução é (0,00397 mol)(−81,3 kJ/mol) = −0,323 kJ. A solução absorve esse calor, e o calor é fornecido pela Equação 5.19:

$$q = (\text{calor específico})(\text{gramas})(\Delta T)$$

O calor absorvido pela solução é q = +0,323 kJ = 323 J. A massa de 0,100 L de solução é (100 mL)(1,00 g/mL) = 100 g (para três algarismos significativos). Portanto, a variação de temperatura é:

$$\Delta T = \frac{q}{(\text{calor específico da solução})\ (\text{gramas de solução})}$$

$$= \frac{323\ \text{J}}{(4{,}18\ \text{J/g K})\ (100\ \text{g})} = 0{,}773\ \text{K}$$

PRATIQUE

Um kelvin tem a mesma dimensão que um grau Celsius. (Seção 1.4) Como a temperatura da solução aumentou de 0,773 °C, a temperatura inicial era 27,0 °C − 0,773 °C = 26,2 °C.

Resumo e termos-chave

Seção 13.1 *As soluções formam-se quando uma substância se dispersa uniformemente em outra.* A interação das moléculas do solvente com o soluto é chamada **solvatação**. Quando o solvente é a água, a interação é chamada **hidratação**. A dissolução de substâncias iônicas na água é promovida pela hidratação de íons separados pelas moléculas polares de água.

O balanço da variação de entalpia na formação da solução pode ser positivo ou negativo. A formação de solução é favorecida tanto por variação de entalpia negativa (processo exotérmico) quanto por variação de **entropia** positiva (o aumento da desordem) do sistema.

Seção 13.2 O equilíbrio entre uma solução saturada e um soluto dissolvido é dinâmico; o processo de solução e o processo reverso, a **cristalização**, ocorrem simultaneamente. Em uma solução em equilíbrio com soluto não-dissolvido, os dois processos ocorrem a taxas iguais, produzindo uma solução **saturada**. Se existe menos soluto presente do que é necessário para saturar a solução, a solução é **insaturada**. Quando mais do que a concentração de equilíbrio do soluto estiver presente, a solução é **supersaturada**. Essa é uma condição instável, e a separação de parte do soluto da solução ocorrerá se o processo for iniciado com um grão de cristal do soluto. A quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada a qualquer temperatura específica é a **solubilidade** daquele soluto àquela temperatura.

Seção 13.3 A solubilidade de uma substância em outra depende da tendência natural dos sistemas de se tornarem mais desordenados e das energias relativas das interações intermoleculares soluto–solvente e soluto–soluto. Os solutos polares e iônicos tendem a dissolver-se em solventes polares, e os solutos apolares tendem a dissolverem-se em solventes apolares ('semelhante dissolve semelhante'). Os líquidos que se misturam em todas as proporções são **miscíveis**; os que não se dissolvem significativamente em um outro são **imiscíveis**. As interações de ligação de hidrogênio entre soluto e solvente normalmente desempenham papel importante na determinação da solubilidade; por exemplo, etanol e água, cujas moléculas formam ligações de hidrogênio entre si, são miscíveis.

As solubilidades de gases em um líquido são geralmente proporcionais à pressão do gás sobre a solução, como expresso pela **lei de Henry**: $S_g = kP_g$. As solubilidades da maioria dos solutos sólidos em água aumentam à medida que a temperatura da solução aumenta. Em comparação, as solubilidades dos gases em água em geral diminuem com o aumento da temperatura.

Seção 13.4 As concentrações das soluções podem ser expressas quantitativamente por várias medidas, incluindo **porcentagem em massa** ((massa do soluto/massa da solução) × 10^2), **partes por milhão (ppm)** ((massa do soluto/massa da solução) × 10^6), **partes por bilhão (ppb)** ((massa do soluto/massa da solução) × 10^9), e fração em quantidade de matéria (quantidade de matéria do soluto)/(quantidade de matéria do soluto + quantidade de matéria do solvente)]. A concentração em quantidade de matéria, c, é definida como quantidade de matéria do soluto por litro de solução; a **molalidade**, m, é definida como quantidade de matéria de soluto por kg de solvente. A concentração em quantidade de matéria pode ser convertida para essas outras unidades de concentração se a densidade da solução for conhecida.

Seção 13.5 Uma propriedade física de uma solução que depende da concentração de partículas de soluto presentes, independentemente da natureza do soluto, é uma **propriedade coligativa**. As propriedades coligativas incluem redução de pressão de vapor, redução do ponto de congelamento, aumento do ponto de ebulição e pressão osmótica. A redução da pressão de vapor é expressa pela **lei de Raoult**. Uma **solução ideal** obedece à lei de Raoult. As diferenças das forças intermoleculares solvente–soluto comparadas com as forças solvente–solvente e soluto–soluto fazem com que muitas soluções fujam do comportamento ideal.

Uma solução contendo um soluto não-volátil possui ponto de ebulição mais alto que o do solvente puro. A **constante molar de elevação do ponto de ebulição**, K_e, representa o aumento no ponto de ebulição para uma solução de 1 mol/kg de partículas de soluto comparada com o solvente puro. Similarmente, a **constante molar de redução do ponto de congelamento**, k_c, mede a diminuição no ponto de congelamento de uma solução para uma solução de 1 mol/kg de partículas de soluto. As variações de temperatura são dadas pelas equações $\Delta T_e = K_e m$ e $\Delta T_c = K_c m$. Quando NaCl se dissolve em água, 2 mols de partículas de soluto são formados a partir de cada mol de sal dissolvido. O ponto de ebulição ou congelamento é, portanto, aumentado ou diminuído aproximadamente duas vezes mais que uma solução de não-eletrólito de mesma concentração. Considerações similares aplicam-se a outros eletrólitos fortes.

A **osmose** é o movimento das moléculas de solvente por uma membrana semipermeável a partir de uma solução menos concentrada para uma mais concentrada. Esse movimento resultante do solvente gera uma **pressão osmótica**, π, que pode ser medida em unidades de pressão de gás, como atm. A pressão osmótica de uma solução comparada com o solvente puro é proporcional à concentração em quantidade de matéria: $\pi = cRT$. A osmose é um processo muito importante nos seres vivos, nos quais as paredes da célula agem como membranas semipermeáveis, permitindo a passagem de água, mas restringindo a passagem de componentes iônicos e macromoleculares.

Seção 13.6 As partículas maiores na escala molecular, mas ainda pequenas o suficiente para permanecer suspensas indefinidamente em um sistema de solvente, formam **colóides** ou **dispersões coloidais**. Os colóides, intermediários entre soluções e misturas heterogêneas, têm aplicações práticas úteis. Uma propriedade física útil dos colóides, a dispersão da luz visível, é apresentada como **efeito Tyndall**. Os colóides aquosos são classificados como **hidrofílicos** ou **hidrofóbicos**. Os colóides hidrofílicos são comuns nos organismos vivos, nos quais agregados moleculares grandes (enzimas, anticorpos) permanecem suspensos porque eles têm muitos grupos atômicos polares, ou carregados em suas superfícies, que interagem com a água. Os colóides hidrofóbicos, como pequenas gotas de óleo, podem permanecer em solução pela adsorção de partículas carregadas em suas superfícies.

Exercícios

O processo de solução

13.1 Em geral, as forças intermoleculares atrativas entre solvente e as partículas de soluto devem ser comparáveis ou maiores que as interações soluto–soluto para que ocorra solubilidade significante. Explique essa afirmativa em termos de balanço energético da formação da solução.

13.2 **(a)** Considerando as energias das interações soluto–soluto, solvente–solvente e soluto–solvente, explique por que NaCl dissolve-se em água, mas benzeno (C_6H_6) não se dissolve. **(b)** Por que as substâncias iônicas com energias de rede mais altas tendem a ser menos solúveis em água que as com energias de rede mais baixas? **(c)** Quais os fatores que fazem com que um cátion seja fortemente hidratado?

13.3 Indique o tipo de interação soluto–solvente (Seção 11.2) que deve ser mais importante em cada uma das seguintes soluções: **(a)** CCl_4 em benzeno (C_6H_6); **(b)** $CaCl_2$ em água; **(c)** propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) em água; **(d)** HCl em acetonitrila (CH_3CN).

13.4 Classifique a interação solvente–soluto nas seguintes soluções da mais fraca para a mais forte, e indique o principal tipo de interação em cada caso: **(a)** KCl em água; **(b)** CH_2Cl_2 em benzeno (C_6H_6); **(c)** metanol (CH_3OH) em água.

13.5 **(a)** Na Equação 13.1, qual dos termos de energia para dissolver um sólido iônico corresponderia à energia de rede? **(b)** Quais os termos de energia nessa equação são sempre exotérmicos?

13.6 O diagrama esquemático do processo de dissolução como a soma líquida das três etapas na Figura 13.4 não mostra as magnitudes relativas das três componentes porque estas variarão de caso para caso. Para a dissolução de NH_4NO_3 em água, qual das três variações de entalpia você esperaria ser menor que as outras duas? Justifique sua resposta.

13.7 Quando dois líquidos orgânicos apolares como hexano (C_6H_{14}) e heptano (C_7H_{16}) são misturados, a variação de entalpia que ocorre geralmente é bastante baixa. **(a)** Use o diagrama de energia na Figura 13.4 para explicar por quê. **(b)** Dado que $\Delta H_{dissol} < 0$, explique por que o hexano e o heptano formam solução espontaneamente.

13.8 A entalpia de solução de KBr em água é aproximadamente +19,8 kJ/mol. Contudo, a solubilidade de KBr em água é relativamente alta. Por que o processo de solução ocorre mesmo ele sendo endotérmico?

Soluções saturadas; fatores que afetam a solubilidade

13.9 A solubilidade de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em água é 208 g por 100 g de H_2O a 15 °C. Uma solução de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em água a 35 °C é formada pela dissolução de 324 g em 100 g de H_2O. Quando essa solução é resfriada lentamente para 15 °C, não se forma nenhum precipitado. **(a)** Qual o termo que descreve essa solução? **(b)** Que ação você tomaria para iniciar a cristalização? Use os processos no nível molecular para explicar como o processo que você sugeriu funciona.

13.10 A solubilidade do $MnSO_4 \cdot H_2O$ em água a 20 °C é 70 g por 100 mL de água. **(a)** Uma solução de 1,22 mol/L de $MnSO_4 \cdot H_2O$ em água a 20 °C é saturada, supersaturada ou insaturada? **(b)** Dada uma solução de $MnSO_4 \cdot H_2O$ de concentração desconhecida, que experimento você poderia realizar para determinar se a nova solução é saturada, supersaturada ou insaturada?

13.11 Referindo-se à Figura 13.17, determine se a adição de 40,0 g de cada um dos seguintes sólidos iônicos para 100 g de água a 40 °C levará a uma solução saturada: **(a)** $NaNO_3$; **(b)** KCl; **(c)** $K_2Cr_2O_7$; **(d)** $Pb(NO_3)_2$.

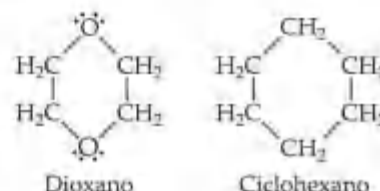
13.12 Referindo-se à Figura 13.17, determine a massa de cada um dos seguintes sais necessários para formar uma solução saturada em 250 g de água a 30 °C: **(a)** $KClO_3$; **(b)** $Pb(NO_3)_2$; **(c)** $Ce_2(SO_4)_3$.

13.13 A água e o glicerol, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$ são miscíveis em todas as proporções. O que significa isso? Como o grupo OH do álcool contribui para essa miscibilidade?

13.14 O óleo e a água são imiscíveis. O que isso significa? Explique em termos de características estruturais de suas respectivas moléculas e as forças entre elas.

13.15 Considere uma série de ácidos carboxílicos cuja fórmula geral é $CH_3(CH_2)_nCOOH$. Como você espera que as solubilidades desses compostos em água e em hexano variem à medida que *n* varie? Justifique sua resposta.

13.16 **(a)** Você espera que o ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, seja mais solúvel em água ou em tetracloreto de carbono? Justifique sua resposta. **(b)** Qual você esperaria ser mais solúvel em água, ciclohexano ou dioxano? Justifique sua resposta.

Dioxano Ciclohexano

13.17 Qual dos seguintes em cada par é provavelmente o mais solúvel em água: **(a)** CCl_4 ou $CaCl_2$; **(b)** benzeno (C_6H_6) ou fenol (C_6H_5OH)? Explique sua resposta em cada caso.

13.18 Qual dos seguintes em cada par é mais provável de ser o mais solúvel em hexano (C_6H_{14}): **(a)** ciclohexano (C_6H_{12}) ou glicose ($C_6H_{12}O_6$) (Figura 13.12); **(b)** ácido propiônico (CH_3CH_2COOH) ou propionato de sódio (CH_3CH_2COONa); **(c)** HCl ou cloreto de etila (CH_3CH_2Cl)? Justifique sua resposta em cada caso.

13.19 **(a)** Explique por que bebidas carbonatadas devem ser estocadas em recipientes selados. **(b)** Uma vez que a bebida foi aberta, por que ela mantém alguma carbonatação quando refrigerada?

13.20 Explique por que a pressão afeta a solubilidade de O_2 em água, mas não a solubilidade de NaCl em água.

13.21 A constante da lei de Henry para o gás hélio em água a 30 °C é $3,7 \times 10^{-4}$ mol L/atm; a constante para N_2 a 30 °C é $6,0 \times 10^{-4}$ mol L/atm. Se os dois gases estão presentes cada um a 1,5 atm de pressão, calcule a solubilidade de cada gás.

13.22 A pressão parcial de O_2 no ar ao nível do mar é 0,21 atm. Usando a Tabela 13.2, com a lei de Hess, calcule a concentração molar de O_2 na superfície da água de um lago de uma montanha saturado com ar a 20 °C e pressão atmosférica de 665 torr.

Concentrações de soluções

13.23 **(a)** Calcule a porcentagem em massa de Na_2SO_4 em uma solução contendo 11,7 g de Na_2SO_4 em 443 g de água. **(b)** Um mineral contém 5,95 g de prata por tonelada de mineral. Qual a concentração de prata em ppm?

13.24 **(a)** Qual é a porcentagem em massa de iodo (I_2) em uma solução contendo 0,045 mol de I_2 em 115 g de CCl_4? **(b)** A água do mar contém 0,0079 g de Sr^{2+} por quilograma de água. Qual é a concentração de Sr^{2+} medida em ppm?

13.25 Uma solução é preparada contendo 7,5 g de CH_3OH em 245 g de H_2O. Calcule **(a)** a fração em quantidade de matéria de CH_3OH; **(b)** a porcentagem em massa de CH_3OH; **(c)** a concentração em quantidade de matéria de CH_3OH.

13.26 Uma solução é preparada contendo 25,5 g de fenol (C_6H_5OH) em 495 g de etanol (CH_3CH_2OH). Calcule **(a)** a fração em quantidade de matéria de fenol; **(b)** a porcentagem em massa de fenol; **(c)** a concentração em quantidade de matéria de fenol.

13.27 Calcule a concentração em quantidade de matéria das seguintes soluções aquosas: **(a)** 10,5 g de $Mg(NO_3)_2$ em 250,0 mL de solução; **(b)** 22,4 g de $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ em 125 mL de solução; **(c)** 25,0 mL de 3,50 mol/L de HNO_3 diluídos em 0,250 L.

13.28 Qual é a concentração em quantidade de matéria em cada uma das seguintes soluções: **(a)** 15,0 g de $Al_2(SO_4)_3$ em 0,350 L de solução; **(b)** 5,25 g de $Mn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ em 175 mL de solução; **(c)** 35,0 mL de 9,00 mol/L de H_2SO_4 diluídos para 0,500 L?

13.29 Calcule a concentração em quantidade de matéria das seguintes soluções: **(a)** 10,5 g de benzeno (C_6H_6) dissolvido em 18,5 g de tetracloreto de carbono (CCl_4); **(b)** 4,15 g de NaCl dissolvido em 0,250 L de água.

13.30 **(a)** Qual é a concentração em quantidade de matéria de uma solução formada pela dissolução de 1,50 mol de KCl em 16,0 mol de água? **(b)** Quantos gramas de enxofre (S_8) devem ser dissolvidos em 10,0 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) para se obter uma solução de 0,12 mol/kg?

13.31 Uma solução de ácido sulfúrico contendo 571,6 g de H_2SO_4 por litro de solução tem densidade de 1,329 g/cm^3. Calcule **(a)** a porcentagem em massa; **(b)** a fração em quantidade de matéria; **(c)** a molalidade; **(d)** concentração em quantidade de matéria de H_2SO_4 nessa solução.

13.32 O ácido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$) é uma vitamina solúvel em água. Uma solução contendo 80,5 g de ácido ascórbico dissolvido em 210 g de água tem densidade de 1,22 g/mL a 55 °C. Calcule **(a)** a porcentagem em massa; **(b)** a fração em quantidade de matéria; **(c)** a molalidade; **(d)** a concentração em quantidade de matéria de ácido ascórbico nessa solução.

13.33 A densidade da acetonitrila (CH_3CN) é 0,786 g/mL, e a densidade do metanol (CH_3OH) é 0,791 g/mL. Uma solução é preparada dissolvendo-se 15,0 mL de CH_3OH em 90,0 mL de CH_3CN. **(a)** Qual é a fração em quantidade de matéria de metanol na solução? **(b)** Qual é a concentração em quantidade de matéria da solução? **(c)** Supondo que os volumes sejam aditivos, qual é a concentração em quantidade de matéria de CH_3OH na solução?

13.34 A densidade do tolueno (C_7H_8) é 0,867 g/mL e a densidade do tiofeno (C_4H_4S) é 1,065 g/mL. Uma solução é preparada ao se dissolver 10,0 g de tiofeno em 250,0 mL de tolueno. **(a)** Calcule a fração em quantidade de matéria do tiofeno na solução. **(b)** Calcule a concentração em quantidade de matéria de tiofeno na solução. **(c)** Supondo que os volumes de soluto e solvente sejam aditivos, qual a concentração em quantidade de matéria do tiofeno na solução?

13.35 Calcule a quantidade de matéria de soluto presente em cada uma das seguintes soluções aquosas: **(a)** 255 mL de 0,250 mol/L de $CaBr_2$; **(b)** 50,0 g de 0,150 mol/kg de KCl; **(c)** 50,0 g de uma solução de 2,50% em massa de glicose ($C_6H_{12}O_6$).

13.36 Calcule a quantidade de matéria de soluto presentes em cada uma das seguintes soluções: **(a)** 254 mL de 1,50 mol/L de $HNO_3(aq)$; **(b)** 50,0 mg de uma solução aquosa de 1,25 mol/kg de NaCl; **(c)** 75,0 g de uma solução aquosa de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) de 1,50% em massa.

13.37 Descreva como você prepararia cada uma das seguintes soluções aquosas, começando com KBr sólido: **(a)** 0,75 L de KBr $1,5 \times 10^{-2}$ mol/L; **(b)** 125 g de 0,180 mol/kg de KBr; **(c)** 1,85 L de uma solução de KBr de 12,0% em massa (a densidade da solução é 1,10 g/mL); **(d)** uma solução de 0,150 mol/L de KBr que contenha KBr exatamente suficiente para precipitar 16,0 g de AgBr de uma solução contendo 0,480 mol de $AgNO_3$.

13.38 Descreva como você prepararia cada uma das seguintes soluções aquosas: **(a)** 1,50 L de solução de 0,110 mol/L de $(NH_4)_2SO_4$, começando com $(NH_4)_2SO_4$ sólido; **(b)** 120 g de uma solução de 0,65 mol/kg de Na_2CO_3, começando com o soluto sólido; **(c)** 1,20 L de uma solução de 15,0% em massa de $Pb(NO_3)_2$ (a densidade da solução é 1,16 g/mL), começando com o soluto sólido; **(d)** uma solução de 0,50 mol/L de HCl que neutralizaria exatamente 5,5 g de $Ba(OH)_2$, começando com HCl 6,0 mol/L.

13.39 A amônia aquosa comercial é 28% em massa de NH_3 e tem densidade de 0,90 g/mL. Qual é a concentração em quantidade de matéria dessa solução?

13.40 O ácido nítrico aquoso comercial tem densidade de 1,42 g/mL e é 1,6 mol/L. Calcule a porcentagem em massa de HNO_3 na solução.

13.41 O propilenoglicol, $C_3H_6(OH)_2$, é usado algumas vezes nas soluções anticongelantes de automóveis. Se uma solução aquosa tem uma fração em quantidade de matéria $X_{C_3H_6(OH)_2} = 0,100$, calcule **(a)** a porcentagem em massa de propilenoglicol; **(b)** a concentração em quantidade de matéria do propilenoglicol na solução.

13.42 A cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) é um estimulante encontrado no café e no chá. Se a solução de cafeína em clorofórmio ($CHCl_3$) como solvente tem concentração de 0,0750 mol/kg, calcule **(a)** a porcentagem em massa de cafeína; **(b)** a fração em quantidade de matéria de cafeína.

Propriedades coligativas

13.43 Relacione quatro propriedades de uma solução que dependem da concentração, mas não do tipo de partícula(s) presente(s) como soluto. Escreva a equação matemática que descreve como cada uma dessas propriedades depende da concentração.

13.44 Como o aumento da concentração de um soluto não-volátil em água afeta as seguintes propriedades: **(a)** pressão de vapor; **(b)** ponto de congelamento; **(c)** ponto de ebulição; **(d)** pressão osmótica?

13.45 **(a)** O que é uma *solução ideal*? **(b)** A pressão de vapor da água pura a 60 °C é 149 torr. A pressão de vapor da água sobre uma solução a 60 °C contendo quantidades de matéria iguais de água e etilenoglicol (soluto não-volátil) é 67 torr. Essa solução é ideal de acordo com a lei de Raoult? Justifique sua resposta.

13.46 Considere duas soluções, uma formada pela adição de 10 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) a 10 L de água e outra formada pela adição de 10 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 1 L de água. A pressão de vapor sobre as duas soluções é a mesma? Justifique sua resposta.

13.47 **(a)** Calcule a pressão de vapor de água acima de uma solução preparada pela adição de 15,0 g de lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 100,0 g de água a 338 K. (Os dados de pressão de vapor para a água são dados no Apêndice B.)

(b) Calcule a massa de propilenoglicol ($C_3H_8O_2$) que deve ser adicionado a 0,500 kg de água para reduzir a pressão de vapor de 4,60 torr a 40 °C.

13.48 **(a)** Calcule a pressão de vapor de água acima de uma solução preparada pela dissolução de 35,0 g de glicerina ($C_3H_8O_3$) em 125 g de água a 343 K. (A pressão de vapor da água é dada no Apêndice B.) **(b)** Calcule a massa de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) que deve ser adicionada a 1,00 kg de etanol (C_2H_5OH) para reduzir sua pressão de vapor de 10,0 torr a 35 °C. A pressão de vapor do etanol puro a 35 °C é $1,00 \times 10^2$ torr.

[13.49] A 63,5 °C a pressão de vapor de H_2O é 175 torr, e a do etanol (C_2H_5OH) é 400 torr. Uma solução é preparada pela mistura de massas iguais de H_2O e C_2H_5OH. **(a)** Qual é a fração em quantidade de matéria de etanol na solução? **(b)** Supondo o comportamento de solução ideal, qual é a pressão de vapor da solução a 63,5 °C? **(c)** Qual é a fração em quantidade de matéria do etanol no vapor acima da solução?

[13.50] A 20 °C a pressão de vapor do benzeno (C_6H_6) é 75 torr, e a do tolueno (C_7H_8) é 22 torr. Suponha que o benzeno e o tolueno formem uma solução ideal. **(a)** Qual é a composição em frações em quantidade de matéria de uma solução que tem pressão de vapor de 35 torr a 20 °C? **(b)** Qual é a fração em quantidade de matéria de benzeno no vapor acima da solução descrita no item (a)?

13.51 **(a)** Por que uma solução aquosa de 0,10 mol/kg de NaCl tem ponto de ebulição mais alto que o de uma solução aquosa de 0,10 mol/kg de $C_6H_{12}O_6$? **(b)** Calcule o ponto de ebulição de cada solução.

13.52 Coloque as seguintes soluções em ordem crescente de ponto de ebulição: uma solução de 10% de glicose ($C_6H_{12}O_6$), uma solução de 10% de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e outra de 10% de nitrato de sódio ($NaNO_3$).

13.53 Liste as seguintes soluções aquosas em ordem decrescente de ponto de congelamento: 0,040 mol/kg de glicerina ($C_3H_8O_3$); 0,020 mol/kg de KBr; 0,030 mol/kg de fenol (C_6H_5OH).

13.54 Liste as seguintes soluções aquosas em ordem crescente de ponto de ebulição: 0,120 mol/L de glicose; 0,050 mol/L de LiBr; 0,050 mol/L de $Zn(NO_3)_2$.

13.55 Usando os dados da Tabela 13.4, calcule os pontos de congelamento e de ebulição das seguintes soluções: **(a)** 0,35 mol/kg de glicerol ($C_3H_8O_3$) em etanol (C_2H_5OH); **(b)** 1,58 mol de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 14,2 mol de clorofórmio; **(c)** 5,13 g de KBr e 6,85 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 255 g de água.

13.56 Usando os dados da Tabela 13.4, calcule os pontos de congelamento e ebulição das seguintes soluções: **(a)** 0,40 mol/kg de glicose em etanol; **(b)** 20,0 g de $C_{10}H_{22}$ em 455 g de $CHCl_3$; **(c)** 0,45 mol de etilenoglicol e 0,15 mol de KBr em 150 g de H_2O.

13.57 Qual é a pressão osmótica de uma solução formada pela dissolução de 50,0 mg de aspirina ($C_9H_8O_4$) em 0,250 L de água a 25 °C?

13.58 A água do mar contém 3,4 g de sais para cada litro de solução. Supondo que o soluto consiste unicamente de NaCl (é mais do que 90%), calcule a pressão osmótica da água do mar a 20 °C.

13.59 A adrenalina é o hormônio que dispara a liberação de moléculas extras de glicose nos momentos de estresse ou emergência. Uma solução de 0,64 g de adrenalina em 36,0 g de CCl_4 eleva o ponto de ebulição em 0,49 °C. Qual é a massa molar da adrenalina?

13.60 O álcool laurílico é obtido do óleo de coco e usado para fazer detergentes. Uma solução de 5,00 g de álcool laurílico em 0,100 kg de benzeno congela a 4,1 °C. Qual é a massa molar do álcool laurílico?

13.61 A lisoenzima é uma enzima que rompe as paredes das células bacterianas. Uma solução contendo 0,150 g dessa enzima em 210 mL de solução tem pressão osmótica de 0,953 torr a 25 °C. Qual é a massa molar da lisoenzima?

13.62 Uma solução aquosa diluída de um composto orgânico solúvel em água é preparada pela dissolução de 2,35 g do composto em água para formar 0,250 L de solução. A solução resultante tem pressão osmótica de 0,605 atm a 25 °C. Supondo que o composto orgânico é um não-eletrólito, qual é sua massa molar?

[13.63] Encontra-se que a pressão osmótica de uma solução aquosa, 0,010 mol/L de $CaCl_2$ é 0,674 atm a 25 °C. **(a)** Calcule o fator de van't Hoff, *i*, para a solução. **(b)** Como você espera que o valor de *i* varie à medida que a solução torne-se mais concentrada? Justifique sua resposta.

[13.64] Com base nos dados apresentados na Tabela 13.5, a qual solução você atribuiria a maior redução do ponto de congelamento, uma solução de 0,030 mol/kg de NaCl ou uma solução de 0,020 mol/kg de K_2SO_4? Como você explica o desvio do comportamento ideal e as diferenças observadas entre os dois sais?

Colóides

13.65 **(a)** Por que não existe colóide onde tanto a substância dispersa quanto a substância dispersante são gases? **(b)** Michael Faraday primeiro preparou colóides vermelhos rubis de partículas de ouro em água que eram estáveis por períodos indefinidos. A olho nu esses colóides coloridos brilhantes não são distinguidos das soluções. Como você determinaria se determinada preparação colorida é uma solução ou um colóide?

13.66 **(a)** Muitas proteínas que permanecem homogeneamente distribuídas em meio aquoso têm massas moleculares na faixa de 30 mil *u* ou mais. Em que sentido é apropriado considerar tais suspensões como colóides em vez de soluções? Justifique sua resposta. **(b)** Qual é o nome geral dado a uma dispersão coloidal de um líquido em outro? O que é um agente emulsificante?

13.67 Indique se cada um dos seguintes itens é um colóide hidrofílico ou um hidrofóbico: **(a)** nata em leite homogeneizado; **(b)** hemoglobina no sangue; **(c)** óleo vegetal em molho de salada.

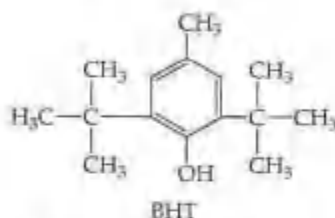
13.68 Explique como cada um dos seguintes fatores ajuda a determinar a estabilidade ou a instabilidade de uma dispersão coloidal: **(a)** massa de substância particulada; **(b)** caráter hidrofóbico; **(c)** cargas nas partículas de colóides.

13.69 Qual fator mais comumente previne uma partícula coloidal de coalescer em agregados maiores? Como os colóides podem ser coagulados?

13.70 Explique como **(a)** um sabão como estearato de sódio estabiliza uma dispersão coloidal de gotas de óleo em água; **(b)** o leite coalha com a adição de um ácido.

Exercícios adicionais

13.71 O hidroxitolueno butilado (BHT) tem a seguinte estrutura molecular:

BHT

Ele é muito utilizado como conservante em uma variedade de alimentos, inclusive cereais secos. Com base em sua estrutura, você espera que o BHT seja mais solúvel em água ou em hexano (C_6H_{14})? Justifique sua resposta.

13.72 Uma solução saturada de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é preparada pela dissolução de um excesso de açúcar refinado em um frasco com água. Existem 50 g de cristais de sacarose sem se dissolver no fundo do frasco, em contato com a solução saturada. O frasco é tampado e colocado de lado. Um ano mais tarde um único cristal grande com 50 g de massa *está no fundo do frasco.* Explique como esse experimento fornece evidências para um equilíbrio dinâmico entre a solução saturada e o soluto dissolvido.

13.73 *Os peixes necessitam de no mínimo* 4 ppm de O_2 dissolvidos para sobreviver. **(a)** Qual é a concentração em mol/L? **(b)** Qual a pressão parcial de O_2 acima da água necessária para obter essa concentração a 10 °C? (A constante da lei de Henry para o O_2 a essa temperatura é $1{,}71 \times 10^{-3}$ mol L/atm.)

13.74 A presença de gás radônio (Rn) em água de poço obtida de lençóis freáticos que se localizam em depósitos rochosos apresenta um possível perigo à saúde em algumas regiões dos Estados Unidos. Uma amostra consistindo em vários gases contém uma fração em quantidade de matéria de radônio igual a $3{,}5 \times 10^{-6}$. Esse gás a uma pressão total de 32 atm é agitado com água a 30 °C. Suponha que a solubilidade do radônio em água com 1 atm de pressão de gás sobre a solução a 30 °C seja $7{,}27 \times 10^{-3}$ mol/L. Calcule a concentração em quantidade de matéria do radônio na água.

13.75 A glicose constitui aproximadamente 0,10% da massa do sangue humano. Calcule a concentração em **(a)** ppm; **(b)** molalidade. Qual informação adicional você precisaria para determinar a concentração em quantidade de matéria da solução?

13.76 Qual tem a maior concentração em quantidade de matéria de íons K^+, uma solução aquosa que tem 15 ppm de KBr ou a que tem 12 ppm de KCl?

13.77 Uma solução 32,0% em massa de propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) em água tem densidade a 20 °C de 0,945 g/mL. Quais são a concentração em quantidade de matéria e a molalidade da solução?

13.78 A acetonitrila (CH_3CN) é um solvente orgânico polar que dissolve uma grande gama de solutos, incluindo muitos sais. A densidade de uma solução de 1,80 mol/L de LiBr em acetonitrila é 0,826 g/cm³. Calcule a concentração da solução em **(a)** molalidade; **(b)** fração em quantidade de matéria de LiBr; **(c)** porcentagem em massa de CH_3CN.

13.79 O sódio metálico dissolve-se em mercúrio líquido para formar uma solução chamada de amálgama de sódio. As densidades de Na(*s*) e de Hg(*l*) são 0,97 g/cm³ e 13,6 g/cm³, respectivamente. Um amálgama é preparado pela dissolução de 1,0 cm³ de Na(*s*) em 20,0 cm³ de Hg(*l*). Suponha que o volume final da solução seja 21,0 cm³. **(a)** Calcule a molalidade de Na na solução. **(b)** Calcule a concentração em quantidade de matéria de Na na solução. **(c)** Para soluções aquosas diluídas, a molalidade e a concentração em quantidade de matéria são geralmente de valores aproximadamente iguais. Esse é o caso para o amálgama descrito aqui? Justifique sua resposta.

13.80 Um produto de 'calor enlatado' usado para aquecer rescaldeiro consiste em uma mistura homogênea de etanol (C_2H_5OH) e parafina que tem fórmula média de $C_{24}H_{50}$. *Qual a massa de C_2H_5OH que deve ser adicionada* a 620 kg de parafina na formulação da mistura se a pressão de etanol a 35 °C for 8 torr? A pressão de vapor do etanol puro a 35 °C é 100 torr.

[13.81] Dois béqueres são colocados em uma caixa fechada a 25 °C. Um béquer contém 20,0 mL de solução aquosa de 0,060 mol/L de um não-eletrólito não-volátil. O outro béquer contém 20,0 mL de uma solução aquosa de 0,040 mol/L de NaCl. O vapor de água das duas soluções atinge o equilíbrio. **(a)** Em qual béquer o nível da solução aumenta e em qual diminui? **(b)** Quais são os volumes nos dois béqueres quando o equilíbrio é atingido, supondo o comportamento ideal?

13.82 Calcule o ponto de congelamento de uma solução aquosa de 0,100 mol/kg de K_2SO_4, **(a)** ignorando as atrações interiônicas, e **(b)** levando em conta as atrações interiônicas pelo uso do fator de van't Hoff (Tabela 13.5).

13.83 O sistema de resfriamento de um carro é cheio com uma solução formada pela mistura de volumes iguais de água (densidade = 1,00 g/mL) e etilenoglicol, $C_2H_6O_2$ (densidade = 1,12 g/mL). Estime o ponto de congelamento e o ponto de ebulição da mistura.

13.84 Quando 10,0 g de nitrato de mercúrio, $Hg(NO_3)_2$, é dissolvido em 1,00 kg de água, o ponto de congelamento da solução é −0,162 °C. Quando 10,0 g de cloreto de mercúrio ($HgCl_2$) é dissolvido em 1,00 kg de

água, a solução congela-se a –0,0685 °C. Use esses dados para determinar qual é o eletrólito mais forte, $Hg(NO_3)_2$ ou $HgCl_2$.

13.85 O sulfeto de carbono (CS_2) entra em ebulição a 46,30 °C e tem densidade de 1,261 g/mL. **(a)** Quando 0,250 g de um soluto que não se dissocia é dissolvido em 400,0 mL de CS_2, a solução entra em ebulição a 47,46 °C. Qual é a constante de elevação do ponto de ebulição para CS_2? **(b)** Quando 5,39 g de um soluto desconhecido que não se dissocia é dissolvido em 50,0 mL de CS_2, a solução entra em ebulição a 47,08 °C. Qual é a massamolecular do soluto desconhecido?

[13.86] Uma solução a 40% por peso de KSCN em água a 20 °C tem densidade de 1,22 g/mL. **(a)** Qual é a fração em quantidade de matéria de KSCN na solução e quais são a concentração em quantidade de matéria e a molalidade? **(b)** Dada a fração em quantidade de matéria calculada do sal na solução, fale sobre o número total de moléculas de água disponíveis para hidratar cada ânion e cada cátion. Qual par de íons (se houver algum) você esperaria encontrar na solução? Você espera que as propriedades coligativas de tais soluções sejam as previstas nas fórmulas dadas neste capítulo? Justifique sua resposta.

[13.87] Uma mistura de NaCl sólido e glicose sólida ($C_{12}H_{22}O_{11}$) tem composição desconhecida. Quando 15,0 g da mistura são dissolvidos em água suficiente para perfazer 500 mL de solução, a solução exibe pressão osmótica de 6,41 atm a 25 °C. Determine a porcentagem em massa de NaCl na mistura.

[13.88] Um sal de lítio usado na graxa lubrificante tem a fórmula $LiC_nH_{2n+1}O_2$. O sal é solúvel em água até a extensão de 0,036 g por 100 g de água a 25 °C. Encontra-se que a pressão osmótica dessa solução é 57,1 torr. Supondo que a molalidade e a concentração em quantidade de matéria em tal solução diluída sejam iguais e que o sal de lítio dissocie-se completamente, determine um valor apropriado de n na fórmula do sal.

Exercícios cumulativos

13.89 Os fluorocarbonos (compostos que contêm tanto carbono quanto flúor) foram, até recentemente, usados como refrigerantes. Os compostos relacionados na tabela a seguir são todos gases a 25 °C, e suas solubilidades em água a 25 °C e 1 atm de pressão de fluorocarbono são dadas como porcentagens em massa:

Fluorocarbono	Solubilidade (% em massa)
CF_4	0,0015
$CClF_3$	0,009
CCl_2F_2	0,028
$CHClF_2$	0,30

(a) Para cada fluorocarbono, calcule a molalidade de uma solução saturada. **(b)** Explique por que a concentração em quantidade de matéria de cada uma das soluções seria muito próxima numericamente da molalidade. **(c)** Com base nas estruturas moleculares, explique as diferenças na solubilidade dos quatro fluorocarbonos. **(d)** Calcule a constante da lei de Henry a 25 °C para $CHClF_2$, e compare sua magnitude à do N_2 ($6{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L atm). Você pode explicar a diferença nas magnitudes?

[13.90] À temperatura normal do corpo (37 °C), a solubilidade de N_2 na água em contato com o ar à pressão atmosférica normal (1,0 atm) é 0,015 g/L. O ar possui uma porcentagem aproximadamente igual a 78 % (mol) de N_2. Calcule a quantidade de matéria de N_2 dissolvida por litro de sangue, que é basicamente uma solução aquosa. Em uma profundidade de 100 pés, a pressão é igual a 4,0 atm. Qual é a solubilidade de N_2 do ar no sangue a essa pressão? Se o mergulhador emerge de repente, quantos mililitros de gás N_2, na forma de bolhas minúsculas, são liberados na corrente sangüínea de cada litro de sangue?

[13.91] Considere os seguintes valores de entalpia de vaporização (kJ/mol) de várias substâncias orgânicas:

$CH_3C(=O)-H$ 30,4 — Acetaldeído

$H_2C-O-CH_2$ (anel) 28,5 — Óxido de etileno

$CH_3C(=O)CH_3$ 32,0 — Acetona

$H_2C-CH_2-CH_2$ (anel) 24,7 — Ciclopropano

(a) Use as variações nas forças intermoleculares atuando nesses líquidos orgânicos para explicar suas variações nos calores de vaporização. **(b)** Como você espera que as solubilidades dessas substâncias variem em hexano como solvente? E em etanol? Use as forças intermoleculares, inclusive as interações de ligação de hidrogênio onde aplicável, para explicar suas respostas.

[13.92] As entalpias de dissolução de sais hidratados geralmente são mais positivas que as de materiais anidros. Por exemplo, ΔH de dissolução para KOH é –57,3 kJ/mol, enquanto o do $KOH \cdot H_2O$ é –14,6 kJ/mol. Similarmente, ΔH_{diss} para $NaClO_4$ é +13,8 kJ/mol, enquanto para $NaClO_4 \cdot H_2O$ é +22,5 kJ/mol. Use as contribuições de entalpia para o processo de dissolução representado na Figura 13.4 para explicar esse efeito.

[13.93] Um livro sobre estados termodinâmicos químicos afirma que "O calor de dissolução representa a diferença entre a energia de rede do sólido cristalino e a energia de solvatação dos íons gasosos". **(a)** Desenhe um diagrama de energia simples para ilustrar essa afirmativa. **(b)** Um sal como NaBr é insolúvel na maioria dos solventes não-aquosos polares como a acetonitrila (CH_3CN) ou o nitrometano (CH_3NO_2), mas os sais de cátions grandes, como brometo de tetrametilamônio $(CH_3)_4NBr$, geralmente são mais solú-

veis. Use o ciclo termodinâmico que você desenhou no item (a) e os fatores que determinam a energia de rede (Seção 8.2) para explicar esse fato.

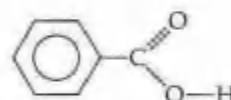
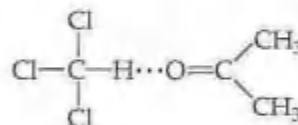
13.94 (a) Uma amostra de gás hidrogênio é gerada em recipiente fechado reagindo-se 2,050 g de zinco metálico com 15,0 mL de 1,00 mol/L de ácido sulfúrico. Escreva a equação balanceada para a reação e calcule a quantidade de matéria de hidrogênio formada, supondo-se que a reação é completa. **(b)** O volume sobre a solução é 122 mL. Calcule a pressão parcial de gás hidrogênio nesse volume a 25 °C desconsiderando a solubilidade do gás na solução **(c)** a constante da lei de Henry para hidrogênio em água a 25°C é $7{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L atm. Estime a quantidade de matéria de gás hidrogênio que permanece dissolvida na solução. Qual é a fração de moléculas de gás no sistema que está dissolvida na solução? É razoável ignorar algum hidrogênio no item (b)?

[13.95] A tabela a seguir apresenta as solubilidades de vários gases em água a 25 °C sob uma pressão total de gás e vapor de água de 1 atm:

Gás	Solubilidade (mmol/L)
CH_4 (metano)	1,3
C_2H_6 (etano)	1,8
C_2H_4 (etileno)	4,7
N_2	0,6
O_2	1,2
NO	1,9
H_2S	99
SO_2	1.476

(a) Qual o volume de $CH_4(g)$ sob condições padrão de temperatura e pressão que está contido em 4,0 L de uma solução saturada a 25 °C? **(b)** Explique a variação na solubilidade entre os hidrocarbonetos relacionados (os primeiros três compostos), com base em suas estruturas moleculares e forças intermoleculares. **(c)** Compare as solubilidades do O_2, N_2 e NO e explique as variações com base nas estruturas moleculares e forças intermoleculares. **(d)** Explique os valores muito maiores observados para H_2S e SO_2, comparados com os outros gases relacionados. **(e)** Encontre os vários pares de substâncias com as mesmas massas moleculares ou com massas moleculares muito próximas (por exemplo, C_2H_4 e N_2), e use as interações intermoleculares para explicar as diferenças em suas solubilidades.

13.96 O hexabarbitol, usado na medicina como sedativo e anestésico intravenosos, é composto de 61,00% de C, 6,83% de H, 11,86% de N e 20,32% de O em massa. Uma amostra de 2,505 mg em 10,00 mL de solução tem pressão osmótica de 19,7 torr a 25 °C. Qual é a fórmula molecular do hexabarbitol?

[13.97] Quando 0,55 g de ácido benzóico puro ($C_7H_6O_2$) é dissolvido em 32,0 g de benzeno, o ponto de congelamento da solução é 0,36 °C mais baixo que o valor do ponto de congelamento de 5,5 °C para o solvente puro. **(a)** Calcule o peso molecular do ácido benzóico no benzeno. **(b)** Use a estrutura do soluto para explicar o valor observado:

[13.98] A 35 °C, a pressão de vapor da acetona, $(CH_3)_2CO$, é 360 torr, e a do clorofórmio, $CHCl_3$, 300 torr. A acetona e o clorofórmio podem formar ligações de hidrogênio fracas entre si como segue:

Uma solução composta de quantidade de matéria igual de acetona e de clorofórmio tem pressão de vapor de 250 torr a 35 °C. **(a)** Qual seria a pressão de vapor da solução se ela exibisse um comportamento ideal? **(b)** Use a existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas de acetona e de clorofórmio para explicar o desvio do comportamento ideal. **(c)** Com base no comportamento da solução, determine se a mistura de acetona e clorofórmio é um processo exotérmico ($\Delta H_{dissol} < 0$) ou endotérmico ($\Delta H_{dissol} > 0$).

Capítulo 14

Cinética Química

Figura 14.1 As velocidades de reações químicas estendem-se por uma faixa de escalas de tempo. Por exemplo, as explosões são rápidas, ocorrendo em segundos ou frações de segundos; cozinhar latas leva minutos ou horas; a corrosão pode levar anos; a erosão de pedras leva milhares ou até milhões de anos.

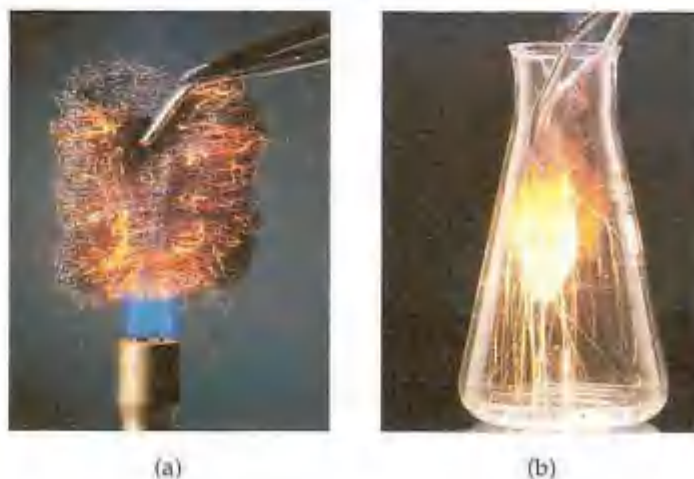
sólido, a reação está limitada à área de contato. Portanto, as reações que envolvem sólidos tendem a prosseguir mais rapidamente se a área superficial do sólido for aumentada. Por exemplo, um medicamento na forma de um comprimido se dissolverá no estômago e entrará na corrente sangüínea mais lentamente do que o mesmo medicamento na forma de pó fino.

2. *As concentrações dos reagentes.* A maioria das reações químicas prossegue mais rapidamente se a concentração de um ou mais dos reagentes é aumentada. Por exemplo, lã de aço queima-se com dificuldade no ar, que contém 20% de O_2, mas queima-se com uma chama branca brilhante na presença de oxigênio puro (Figura 14.2). À medida que a concentração aumenta, a freqüência com a qual as moléculas se chocam também o faz, levando a um aumento das velocidades.
3. *A temperatura na qual a reação ocorre.* As velocidades de reações químicas aumentam conforme a temperatura aumenta. É por essa razão que refrigeramos alimentos perecíveis como o leite. As reações das bactérias que levam o leite a estragar ocorrem mais rapidamente à temperatura ambiente do que a temperaturas mais baixas existentes em uma geladeira. O aumento da temperatura faz aumentar as energias cinéticas das moléculas (Seção 10.7) À porporção que as moléculas movem-se mais velozmente, elas se chocam com mais freqüência e também com energia mais alta, ocasionando aumento de suas velocidades.
4. *A presença de um catalisador.* Os catalisadores são agentes que aumentam as velocidades de reação sem serem usados. Eles afetam os tipos de colisões (o mecanismo) que levam à reação. Os catalisadores têm papel crucial em nossas vidas. A fisiologia da maioria dos seres vivos depende de *enzimas*, as moléculas de proteínas que atuam como catalisadores, aumentando as velocidades de determinadas reações bioquímicas.

No nível molecular, as velocidades de reação dependem da freqüência das colisões entre as moléculas. Quanto maior a freqüência das colisões, maior a velocidade de reação. Entretanto, para que uma colisão leve a uma reação, ela deve ocorrer com energia suficiente para esticar as ligações até um comprimento crítico e com orientação apropriada para que novas ligações sejam formadas em locais apropriados. Consideraremos esses fatores à medida que prosseguirmos por este capítulo.

(a)

(b)

Figura 14.2 (a) Quando aquecida ao ar, a lã de aço incandesce em vermelho-rubro, mas oxida-se lentamente. (b) Quando a lã de aço vermelho rubro é colocada em uma atmosfera de oxigênio puro, ela queima vigorosamente, formando Fe_2O_3 a velocidade muito mais rápida. Os diferentes comportamentos devem-se às diferentes concentrações de O_2 nos dois ambientes.

14.2 Velocidades de reações

A *velocidade* de um evento é definida como a *variação* que ocorre em determinado intervalo de *tempo*: quando falamos de velocidade, necessariamente trabalhamos com a noção de tempo. Por exemplo, a velocidade de um carro é expressa como a variação na posição do carro em certo período de tempo. A unidade de velocidade é geralmente quilômetros por hora (km/h), isto é, a grandeza que está variando (posição, medida em quilômetros) dividida por um intervalo de tempo (horas).

Igualmente, a velocidade de uma reação química — sua **taxa de reação** — é a variação na concentração dos reagentes ou produtos por unidade de tempo. Portanto, as unidades para a velocidade de reação são geralmente concentração em quantidade de matéria por segundo (mol/L/s) — isto é, a variação na concentração (medida em concentração em quantidade de matéria) dividida por um intervalo de tempo (segundos).

Vamos considerar uma reação hipotética simples, $A \longrightarrow B$, representada na Figura 14.3. Cada esfera vermelha representa 0,01 mol de A, e cada esfera azul representa 0,01 mol de B. Vamos supor que o recipiente tenha volume de 1,00 L. No início da reação existe 1,00 mol de A, logo a concentração é 1,00 mol/L. Após 20 s a concentração de A caiu para 0,54 mol/L, enquanto a de B subiu para 0,46 mol/L. A soma das concentrações ainda é 1,00 mol/L porque um mol de B é produzido para cada mol de A que reage. Após 40 s a concentração de A é 0,30 mol/L e a de B é 0,70 mol/L.

A velocidade dessa reação pode ser expressa como a taxa de desaparecimento do reagente A ou como a taxa de aparecimento do produto B. A taxa *média* de aparecimento de B durante um intervalo de tempo específico é dada pela variação na concentração de B dividida pela variação do tempo:

$$\text{Velocidade média em relação a B} = \frac{\text{variação na concentração de B}}{\text{variação no tempo}}$$

$$= \frac{[B] \text{ em } t_2 - [B] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \qquad [14.1]$$

Usamos a fórmula química entre colchetes, como em [B], para indicar a concentração em quantidade de matéria da substância. A letra grega, Δ, é lida como 'variação na', e é sempre igual à grandeza final menos a grandeza inicial. (Seção 5.2) A velocidade média de aparecimento de B durante o intervalo de 20 s a partir do início da reação ($t_1 = 0$ s até $t_2 = 20$ s) é dada por:

$$\text{Velocidade média} = \frac{0{,}46 \text{ mol/L} - 0{,}00 \text{ mol/L}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2{,}3 \times 10^{-2} \text{ mol/L/s}$$

Poderíamos igualmente expressar a velocidade de reação em relação à variação da concentração do reagente, A. Nesse caso seria descrever a taxa de desaparecimento de A, que expressamos como:

$$\text{Velocidade média em relação a A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad [14.2]$$

Observe o sinal de menos na equação. Por convenção, as velocidades são sempre expressas como grandezas positivas. Uma vez que [A] está diminuindo, Δ[A] é um número negativo. Usamos o sinal de negativo para conver-

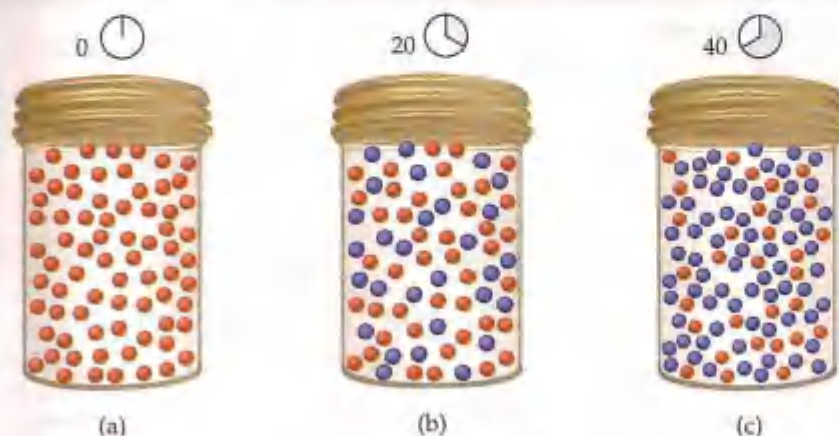



Figura 14.3 O progresso de uma reação hipotética $A \longrightarrow B$, começando com 1,00 mol de A. Cada esfera vermelha representa 0,01 mol de A, cada esfera azul representa 0,01 mol de B e o recipiente tem 1,00 L. (a) No tempo zero o recipiente contém 1,00 mol de A (100 esferas vermelhas) e 0 mol de B (zero esferas azuis). (b) Depois de 20 s o recipiente contém 0,54 mol de A e 0,46 mol de B. (c) Após 40 s o recipiente contém 0,30 mol de A e 0,70 mol de B.

ter o Δ[A] negativo para uma velocidade positiva. Como uma molécula de A é consumida para cada molécula de B que se forma, a velocidade média de desaparecimento de A é igual à taxa média de aparecimento de B, como o seguinte cálculo mostra:

$$\text{Velocidade média} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{0{,}54 \text{ mol/L} - 1{,}00 \text{ mol/L}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2{,}3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

COMO FAZER 14.1

Para a reação mostrada na Figura 14.3, calcule a velocidade média de desaparecimento de A durante o intervalo de tempo de 20 a 40 s.

Solução

Análise e Planejamento: a velocidade média é dada pela variação na concentração, Δ[A], dividida pela variação correspondente do tempo, Δt. Como A é um reagente, um sinal de menos é usado no cálculo para tornar a velocidade uma grandeza positiva.

Resolução:

$$\text{Velocidade média} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{0{,}30 \text{ mol/L} - 0{,}54 \text{ mol/L}}{40 \text{ s} - 20 \text{ s}} = 1{,}2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

PRATIQUE

Para a reação mostrada na Figura 14.3, calcule a velocidade média de aparecimento de B durante o intervalo de tempo de 0 a 40 s.

Resposta: $1{,}8 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} s^{-1}

Variação na velocidade com o tempo

Agora, consideraremos uma reação química real que ocorre quando o cloreto de butila (C_4H_9Cl) é colocado em água. Os produtos formados são álcool butílico (C_4H_9OH) e ácido clorídrico:

$$C_4H_9Cl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_4H_9OH(aq) + HCl(aq) \quad [14.3]$$

Suponha que preparemos uma solução aquosa de C_4H_9Cl e medimos a concentração de C_4H_9Cl em vários momentos após o tempo zero, coletando os dados mostrados nas duas primeiras colunas da Tabela 14.1. Podemos usar esses dados para calcular a velocidade média de desaparecimento de C_4H_9Cl durante os intervalos entre as medidas; essas velocidades são dadas na terceira coluna. Observe que a velocidade média diminui durante cada intervalo de 50 s para as primeiras medidas e continua a diminuir durante intervalos ainda maiores nas medidas restantes. É normal para as velocidades diminuírem à medida que a reação prossegue, porque a concentração dos reagentes diminui. A variação na velocidade à medida que a reação prossegue é também vista em um gráfico da concentração de C_4H_9Cl *versus* tempo (Figura 14.4). Observe como o declive da curva diminui com o tempo, indicando diminuição da velocidade de reação.

TABELA 14.1 Dados de velocidade para a reação de C_4H_9Cl com água

Tempo, t (s)	$[C_4H_9Cl]$ (mol/L)	Velocidade média (mol L/s)
0,0	0,1000	
50,0	0,0905	$1{,}9 \times 10^{-4}$
100,0	0,0820	$1{,}7 \times 10^{-4}$
150,0	0,0741	$1{,}6 \times 10^{-4}$
200,0	0,0671	$1{,}4 \times 10^{-4}$
300,0	0,0549	$1{,}22 \times 10^{-4}$
400,0	0,0448	$1{,}01 \times 10^{-4}$
500,0	0,0368	$0{,}80 \times 10^{-4}$
800,0	0,0200	$0{,}560 \times 10^{-4}$
10.000	0	

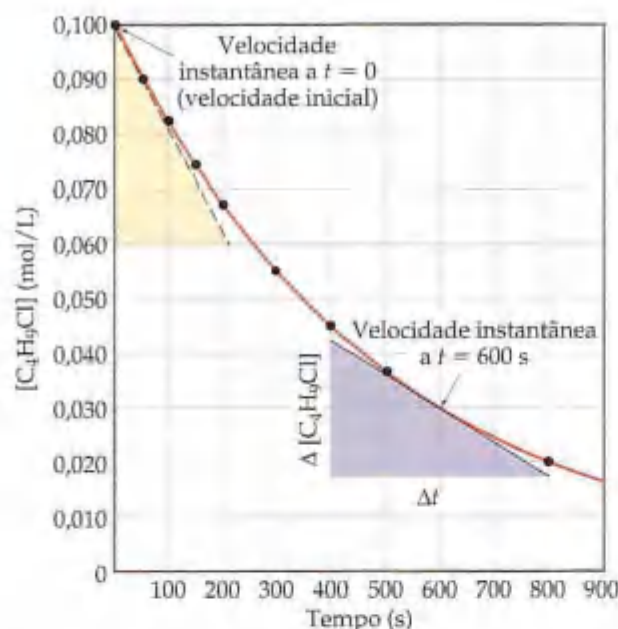



Figura 14.4 A concentração de cloreto de butila (C_4H_9Cl) como uma função do tempo. Os pontos representam os dados experimentais das duas primeiras colunas da Tabela 14.2; a curva vermelha é desenhada para conectar regularmente os pontos dos dados. As linhas são desenhadas de forma que tangenciem a curva a $t = 0$ e $t = 600$ s. A inclinação de cada uma dessas tangentes é definida pela variação horizontal (isto é, $\Delta[C_4H_9Cl]/\Delta t$). A velocidade de reação a qualquer momento está relacionada à inclinação da tangente à curva naquele momento. Como C_4H_9Cl está desaparecendo, a velocidade é igual ao negativo da inclinação.

O gráfico mostrado na Figura 14.4 é particularmente útil porque nos permite avaliar a **velocidade instantânea**, a velocidade em um momento específico na reação. A velocidade instantânea é determinada pela inclinação (ou tangente) dessa curva no ponto de interesse. Desenhamos duas tangentes na Figura 14.4, uma em $t = 0$ e outra em $t = 600$ s. As inclinações dessas tangentes fornecem as velocidades instantâneas nesses tempos.[1] Por exemplo, para determinar a velocidade instantânea a 600 s, desenhamos a tangente da curva nesse tempo, a seguir construímos linhas horizontais e verticais para formar o triângulo retângulo mostrado. A inclinação é a razão entre a altura do lado vertical e o comprimento do lado horizontal:

$$\text{Velocidade instantânea} = \frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = -\frac{(0{,}017 - 0{,}042)\ \text{mol/L}}{(800 - 400)\ \text{s}}$$

$$= 6{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

No que segue, o termo 'velocidade' significa 'velocidade instantânea', a menos que seja indicado o contrário. A velocidade instantânea em $t = 0$ é chamada *velocidade inicial* de reação.

Paras entender melhor a diferença entre velocidade média e instantânea, imagine que você dirigiu 160 km em 2,0 h. Sua velocidade média é 80 km/h, enquanto sua velocidade instantânea em certo momento é a velocidade lida no velocímetro naquele exato momento.

COMO FAZER 14.2

Usando a Figura 14.4, calcule a velocidade instantânea de desaparecimento do C_4H_9Cl quando $t = 0$ (a velocidade inicial).

Solução

Análise e Planejamento: para obter a velocidade instantânea em $t = 0$, devemos determinar a inclinação da curva em $t = 0$. A tangente está desenhada no gráfico. A inclinação dessa linha reta é igual à variação no eixo vertical dividida pela variação correspondente no eixo horizontal (isto é, na concentração em quantidade de matéria durante a variação no tempo).

Resolução: a linha reta vai de $[C_4H_9Cl] = 0{,}100$ mol/L até 0,060 mol/L na variação de tempo de 0 s a 200 s, como indicado pelo triângulo amarelo mostrado na Figura 14.4. Portanto, a velocidade inicial é:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = -\frac{(0{,}060 - 0{,}100)\ \text{mol/L}}{(200 - 0)\ \text{s}} = 2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mo L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

---

1 Você pode querer relembrar rapidamente o conceito de determinação gráfica de inclinações recorrendo ao Apêndice A. Se estiver familiarizado com cálculo, poderá compreender que a velocidade média aproxima-se da velocidade instantânea à medida que o intervalo de tempo aproxima-se de zero. Esse limite, na notação de cálculo, é representado como $-d[C_4H_9Cl]/\Delta t$.

PRATIQUE

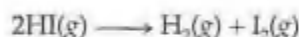
Usando a Figura 14.4, determine a velocidade instantânea de desaparecimento de C_4H_9Cl em $t = 300$ s.
Resposta: $1,1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}

Velocidades de reação e estequiometria

Durante a abordagem da reação hipotética, $A \longrightarrow B$, vimos que a estequiometria requer que a velocidade de desaparecimento de A seja igual à velocidade de aparecimento de B. Analogamente, a estequiometria da Equação 14.3 indica que um mol de C_4H_9OH é produzido para cada mol de C_4H_9Cl consumido. Em conseqüência, a velocidade de aparecimento de C_4H_9OH é igual à velocidade de desaparecimento de C_4H_9Cl:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C_4H_9OH]}{\Delta t}$$

O que acontece quando as relações estequiométricas não são um para um? Por exemplo, considere a seguinte reação:

$$2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

Podemos medir a velocidade de desaparecimento de HI ou a velocidade de aparecimento de H_2 ou I_2. Como 2 mols de HI desaparecem para cada mol de H_2 ou I_2 que se forma, a velocidade de desaparecimento de HI é duas vezes a velocidade de aparecimento de H_2 ou I_2. Para igualar as velocidades, devemos, portanto, dividir a velocidade de desaparecimento de HI por 2 (seu coeficiente na equação química balanceada):

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Em geral, para a reação:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

a velocidade é dada por:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad [14.4]$$

Quando falamos da velocidade de uma reação sem especificar um reagente ou produto em particular, queremos dizer isso nesse sentido.[2]

COMO FAZER 14.3

(a) Como a velocidade de desaparecimento do ozônio relaciona-se com a velocidade de aparecimento do oxigênio na seguinte equação: $2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$? **(b)** Se a velocidade de aparecimento de O_2, $\Delta[O_2]/\Delta t$, é $6,0 \times 10^{-5}$ mol/L/s em determinado instante, qual é o valor da velocidade de desaparecimento do O_3, $-\Delta[O_3]/\Delta t$, nesse mesmo instante?

Solução

Análise e Planejamento: as velocidades relativas em relação aos diferentes reagentes e produtos dependem dos coeficientes na equação química balanceada. A Equação 14.4 indica a relação geral.

Resolução: **(a)** Usando os coeficientes na equação balanceada e a relação dada pela Equação 14.4, temos:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

---

2 A Equação 14.4 não é verdadeira se outras substâncias além de C e D forem formadas em quantidades significativas durante o curso da reação. Por exemplo, algumas vezes substâncias intermediárias aumentam em concentração antes da formação dos produtos finais. Nesse caso, a relação entre a velocidade de desaparecimento dos reagentes e a velocidade de aparecimento dos produtos não serão dadas pela Equação 14.4. Todas as reações cujas velocidades consideramos neste capítulo obedecem à Equação 14.4.

(b) Resolvendo a equação do item (a) para a velocidade de desaparecimento de O_3, $-\Delta[O_3]/\Delta t$, temos:

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \frac{2}{3}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{2}{3}(6{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}) = 4{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

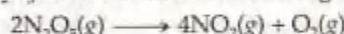
Conferência: podemos aplicar diretamente um fator estequiométrico para converter a velocidade em relação a O_2 para a velocidade em relação ao O_3:

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t} = \left(6{,}0 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol } O_2/\text{L}}{\text{s}}\right)\left(\frac{2\ \text{mol de } O_3}{3\ \text{mol de } O_2}\right) = 4{,}0 \times 10^{-5}\ \frac{\text{mol de } O_3/\text{L}}{\text{s}}$$

$$= 4{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

PRATIQUE

A decomposição de N_2O_5 ocorre de acordo com a seguinte equação:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Se a velocidade de decomposição de N_2O_5 em determinado instante no recipiente de reação for $4{,}2 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} s^{-1}, qual é a velocidade de aparecimento de **(a)** NO_2; **(b)** O_2?

Respostas: **(a)** $8{,}4 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} s^{-1}; **(b)** $2{,}1 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} s^{-1}.

ATIVIDADE
Decomposição de N_2O_5

Um olhar mais de perto — Uso de métodos espectroscópicos para medir as velocidades de reação

Uma variedade de técnicas pode ser usada para monitorar a concentração de um reagente ou produto durante uma reação. Os métodos espectroscópicos, que confiam na habilidade das substâncias em absorver (ou emitir) radiação eletromagnética, são algumas vezes úteis. Os estudos espectroscópicos de cinética são normalmente realizados com a mistura da reação no compartimento da amostra no espectrômetro. O espectrômetro é acertado para medir a luz absorvida em um comprimento de onda característico de um dos reagentes ou produtos. Na decomposição do HI(g) em $H_2(g)$ e $I_2(g)$, por exemplo, tanto HI quanto H_2 são incolores, enquanto I_2 é violeta. Durante o curso da reação, a cor aumenta em intensidade à medida que I_2 se forma. Portanto, a luz visível de comprimento de onda apropriado pode ser usada para monitorar a reação.

A Figura 14.5 mostra os componentes básicos de um espectrômetro. O espectrômetro mede a quantidade de luz absorvida pela amostra comparando a intensidade de luz emitida pela fonte com a intensidade de luz que emerge da amostra. À medida que a concentração de I_2 aumenta e sua cor torna-se mais intensa, a quantidade de luz absorvida pela mistura da reação aumenta, fazendo com que menos luz atinja o detector.

A **lei de Beer** relaciona a quantidade de luz sendo absorvida à concentração da substância absorvendo luz:

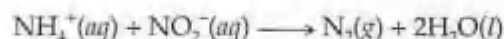
$$A = abc \qquad [14.5]$$

Nessa equação, A é a absorbância medida, a é a constante de absortividade molar (uma característica da substância sendo monitorada), b é o comprimento do caminho pelo qual a radiação deve passar e c é a concentração da substância que absorve a radiação. Portanto, a concentração é diretamente proporcional à absorbância.

Figura 14.5 Componentes básicos de um espectrômetro.

14.3 Concentração e velocidade

Uma maneira de estudar o efeito da concentração na velocidade de reação é determinar a maneira na qual a velocidade no começo de uma reação (a velocidade inicial) depende das concentrações iniciais. Para ilustrar essa abordagem, considere a seguinte reação:

$$NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

ATIVIDADE
Velocidades de reação

Poderíamos estudar a velocidade dessa reação medindo a concentração de NH_4^+ ou a de NO_2^- como uma função do tempo ou medindo o volume de N_2 coletado. Uma vez que os coeficientes estequiométricos em NH_4^+, NO_2^- e N_2 são todos os mesmos, essas velocidades serão iguais.

Como determinamos a velocidade inicial da reação para várias concentrações iniciais de NH_4^+ e NO_2^-, podemos tabular os dados, como mostrado na Tabela 14.2.

Esses dados indicam que variando $[NH_4^+]$ ou a $[NO_2^-]$, varia a velocidade de reação. Se dobrarmos $[NH_4^+]$ enquanto mantivermos $[NO_2^-]$ constante, as velocidades dobram (compare os experimentos 1 e 2). Se $[NH_4^+]$ é aumentada por um fator de 4 (compare os experimentos 1 e 3), a velocidade varia por um fator de 4, e assim por diante. Esses resultados indicam que a velocidade é proporcional $[NH_4^+]$ elevada à primeira potência. Quando $[NO_2^-]$ for variada de forma semelhante, enquanto $[NH_4^+]$ mantida constante, a velocidade é afetada da mesma forma. Concluímos que a velocidade é também diretamente proporcional à concentração de NO_2^-. Podemos expressar a dependência da concentração como um todo como segue:

$$\text{Velocidade} = k[NH_4^+][NO_2^-] \qquad [14.6]$$

Uma equação como a Equação 14.6, que mostra como a velocidade depende das concentrações dos reagentes, é chamada uma **lei de velocidade**. Para uma reação geral:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

a lei de velocidade geralmente tem a forma:

$$\text{Velocidade} = k[A]^m[B]^n \qquad [14.7]$$

A constante k na lei de velocidade é chamada **constante de velocidade**. A magnitude de k varia com a temperatura e, conseqüentemente, determina como a temperatura afeta a velocidade, como veremos na Seção 14.5. Os expoentes m e n são normalmente números inteiros pequenos (geralmente 0, 1 ou 2). Consideraremos esses expoentes mais de perto brevemente.

Conhecendo-se a lei de velocidade para a reação e sua velocidade para um conjunto de concentrações do reagente, podemos calcular o valor da constante de velocidade, k. Por exemplo, usando os dados da Tabela 14.2 e os resultados do experimento 1, podemos substituí-lo na Equação 14.6:

$$5{,}4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = k(0{,}0100 \text{ mol/L})\ (0{,}200 \text{ mol/L})$$

TABELA 14.2 Dados de velocidade para a reação dos íons amônio e nitrito em água a 25 °C

Número do experimento	Concentração inicial de NH_4^+ (mol/L)	Concentração inicial de NO_2^- (mol/L)	Velocidades iniciais observadas (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,0100	0,200	$5{,}4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10{,}8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21{,}5 \times 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32{,}3 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,0202	$10{,}8 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,0404	$21{,}6 \times 10^{-7}$
7	0,200	0,0606	$32{,}4 \times 10^{-7}$
8	0,200	0,0808	$43{,}3 \times 10^{-7}$

Resolvendo para k, obtemos:

$$k = \frac{5{,}4 \times 10^{-7}\ \text{mol L}^{1}\text{s}^{1}}{(0{,}0100\ \text{mol/L})\ (0{,}200\ \text{mol/L})} = 2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1}$$

Você talvez queira verificar que esse mesmo valor da constante de velocidade é obtido usando qualquer outro resultado experimental fornecido na Tabela 14.2.

Já que temos tanto a lei de velocidade quanto o valor da constante de velocidade para a reação, podemos calcular a velocidade de reação para qualquer conjunto de concentrações. Por exemplo, usando a Equação 14.6 e $k = 2{,}7 \times 10^{-4}$ mol^{-1} L s^{-1}, podemos calcular a velocidade para $[NH_4^+] = 0{,}100$ mol/L e $[NO_2^-] = 0{,}100$ mol/L:

$$\text{Velocidade} = (2{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1})\ (0{,}100\ \text{mol/L})\ (0{,}100\ \text{mol/L}) = 2{,}7 \times 10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Expoentes na lei de velocidade

As leis de velocidade para a maioria das reações têm a forma geral:

$$\text{Velocidade} = k[\text{reagente 1}]^m[\text{reagente 2}]^n... \qquad [14.8]$$

Os expoentes m e n em uma lei de velocidade são chamados **ordens de reação**. Por exemplo, considere outra vez a lei de velocidade para a reação de NH_4^+ com NO_2^-:

$$\text{Velocidade} = k[NH_4^+][NO_2^-]$$

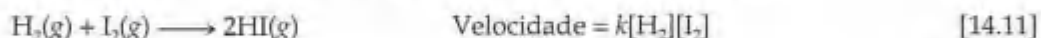
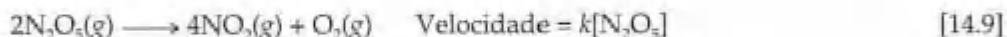
Uma vez que o expoente de $[NH_4^+]$ é um, a velocidade é de *primeira ordem* em NH_4^+. A velocidade é também de primeira ordem em NO_2^-. (O expoente '1' não é mostrado explicitamente nas leis de velocidade.) A **ordem total da reação** é a soma das ordens em relação a cada reagente na lei de velocidade. Assim, a lei de velocidade tem ordem de reação total de $1 + 1 = 2$, e a reação é de *segunda ordem como um todo*.

Os expoentes em uma lei de velocidade indicam como a velocidade é afetada pela concentração de cada reagente. Como a velocidade de reação de NH_4^+ com NO_2^- depende de $[NH_4^+]$ elevado à primeira potência, a velocidade dobra quando $[NH_4^+]$ dobra. Dobrando-se $[NO_2^-]$, a velocidade dobra também. Se uma lei de velocidade for de segunda ordem em relação a um reagente, $[A]^2$, dobrar a concentração daquela substância fará com que a velocidade de reação quadruplique ($[2]^2 = 4$).

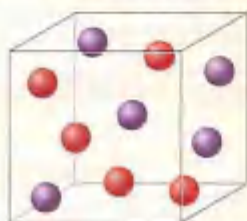
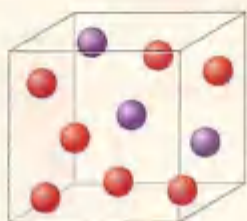
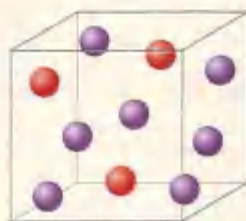
Os exemplos seguintes são de leis de velocidade:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g) \qquad \text{Velocidade} = k[N_2O_5] \qquad [14.9]$$

$$CHCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + HCl(g) \qquad \text{Velocidade} = k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2} \qquad [14.10]$$

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g) \qquad \text{Velocidade} = k[H_2][I_2] \qquad [14.11]$$

Apesar de os expoentes em uma lei de velocidade serem algumas vezes os mesmos que os coeficientes na equação balanceada, esse não é necessariamente o caso, como visto nas equações 14.9 e 14.10. *Os valores daqueles expoentes devem ser determinados experimentalmente.* Na maioria das leis de velocidade, as ordens de reação são 0, 1 ou 2. Entretanto, ocasionalmente encontramos também leis de velocidade nas quais a ordem da reação é fracionária (como na Equação 14.10) ou até mesmo negativa.

COMO FAZER 14.4

Considere a reação $A + B \longrightarrow C$ para a qual a velocidade $= k[A][B]^2$. Cada uma das seguintes caixas representa uma mistura de reação na qual A é mostrado como esferas vermelhas e B como esferas azuis. Coloque essas misturas em ordem crescente de velocidade de reação.

Solução

Análise e Planejamento: cada uma das caixas tem dez esferas. A lei de velocidade indica que [B] tem maior influência na velocidade do que [A] porque ela tem ordem de reação maior. Conseqüentemente a mistura com a maior concentração de B (mais esferas azuis) deverá reagir mais rapidamente.

Resolução: as velocidades variam na ordem 2 < 1 < 3.

Conferência: se colocarmos o número de esferas de cada tipo na lei de velocidade, obteremos os seguintes resultados:

$$\text{Caixa 1 – Velocidade} = k(5)(5)^2 = 125\,k$$
$$\text{Caixa 2 – Velocidade} = k(7)(3)^2 = 63\,k$$
$$\text{Caixa 3 – Velocidade} = k(3)(7)^2 = 147\,k$$

Esses cálculos confirmam a ordem 2 < 1 < 3.

PRATIQUE

Supondo que velocidade = k[A][B], coloque as misturas representadas em ordem crescente de velocidade.

Resposta: 2 = 3 < 1

Unidade de constantes de velocidade

A unidade da constante de velocidade depende da ordem de reação da lei de velocidade como um todo. Em uma reação que é de segunda ordem como um todo, por exemplo, a unidade da constante de velocidade deve satisfazer à equação:

$$\text{Unidade de velocidade} = (\text{unidade da constante da velocidade})\,(\text{unidade da concentração})^2$$

Dessa forma, nas unidades normais de concentração e tempo:

$$\text{Unidade de velocidade} = \frac{\text{unidade da constante da velocidade}}{(\text{unidade da concentração})^2} = \frac{\text{mol L}^1\ \text{s}^1}{(\text{mol/L})^2} = \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1}.$$

COMO FAZER 14.5

(a) Quais são as ordens totais de reação para as reações descritas nas equações 14.9 e 14.10? **(b)** Qual é a unidade usual da constante de velocidade para a lei de velocidade para a Equação 14.9?

Solução

Análise e Planejamento: a ordem total de reação é a soma dos expoentes na lei de velocidade. A unidade para a constante de velocidade, k, é encontrada ao se usar a unidade normal para a velocidade (mol L^{-1} s^{-1}) e concentração (mol/L).

Resolução: **(a)** A velocidade de reação na Equação 14.9 é de primeira ordem em N_2O_5 e de primeira ordem como um todo. A reação na Equação 14.10 é de primeira ordem em $CHCl_3$ e de ordem meio em Cl_2. A ordem total de reação é três meios.

(b) Para a lei de velocidade para a Equação 14.9, temos:

$$\text{Unidade de velocidade} = (\text{unidade da constante de velocidade})\,(\text{unidade da concentração})$$

Logo:

$$\text{Unidade da constante de velocidade} = \frac{\text{unidade da velocidade}}{\text{unidade da concentração}} = \frac{\text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{\text{mol/L}} = \text{s}^{-1}.$$

Observe que a unidade da constante de velocidade para a reação de primeira ordem é diferente da constante para a reação de segunda ordem abordada anteriormente.

PRATIQUE

(a) Qual é a ordem da reação do reagente H_2 na Equação 14.11? **(b)** Qual a unidade da constante de velocidade para a Equação 14.11?

Respostas: **(a)** 1; **(b)** $(\text{mol/L})^{-1/2}\ \text{s}^{-1}$

Uso das velocidades iniciais para determinar as leis de velocidade

A lei da velocidade para qualquer reação química deve ser determinada experimentalmente; ela não pode ser prevista simplesmente ao se olhar a equação química. Geralmente determinamos a lei da velocidade para uma reação pelo mesmo método aplicado para os dados na Tabela 14.2: observamos os efeitos da variação das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial da reação.

Na maioria das reações, os expoentes na lei de velocidade são 0, 1 ou 2. Se uma reação é de ordem zero em um reagente específico, a variação de sua concentração não afetará a velocidade (desde que algum reagente esteja presente) porque qualquer concentração elevada a zero é igual a 1. Por outro lado, temos visto que quando uma reação é de primeira ordem em um reagente, variações na concentração daquele reagente produzirão uma variação proporcional na velocidade. Assim, dobrando-se a concentração a velocidade dobrará, e assim por diante. Finalmente, quando a lei de velocidade for de segunda ordem em um reagente específico, ao se dobrar sua concentração, aumenta-se a velocidade por um fator de $2^2 = 4$; ao tripicá-la a velocidade aumentará por um fator de $3^2 = 9$, e assim por diante.

Ao trabalhar com leis de velocidade, é importante reconhecer que a *velocidade* de uma reação depende da concentração, mas a *constante de velocidade* não depende dela. Como veremos posteriormente neste capítulo, a constante de velocidade (e, conseqüentemente, a velocidade de reação) é afetada pela temperatura e pela presença de um catalisador.

COMO FAZER 14.6

A velocidade inicial de uma reação $A + B \longrightarrow C$ foi medida para várias concentrações iniciais diferentes de A e B, e os resultados são como seguem:

Número do experimento	[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	Velocidade inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,100	0,100	$4{,}0 \times 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4{,}0 \times 10^{-5}$
3	0,200	0,100	$16{,}0 \times 10^{-5}$

Usando esses dados, determine **(a)** a lei de velocidade para a reação; **(b)** a magnitude da constante de reação; **(c)** a velocidade de reação quando [A] = 0,050 mol/L e [B] = 0,100 mol/L.

Solução

Análise: dada a tabela de dados que relaciona as concentrações dos reagentes com as velocidades iniciais de reação, pede-se determinar **(a)** a lei de velocidade, **(b)** a constante de velocidade e **(c)** a velocidade de reação para um conjunto de concentrações não relacionadas na tabela.

Planejamento: **(a)** Supomos que a lei de velocidade tenha a seguinte forma: Velocidade = $k[A]^m[B]^n$, logo devemos usar os dados fornecidos para deduzir as ordens de reação m e n. Fazemos isso determinando como as variações na concentração muda a velocidade. **(b)** Como conhecemos m e n, podemos usar a lei de velocidade e um dos conjuntos de dados para determinar a constante de velocidade k. **(c)** Agora que sabemos tanto a constante de velocidade quanto as ordens de reação, podemos usar a lei de velocidade com as concentrações dadas para calcular a velocidade.

Resolução: **(a)** À medida que passamos do experimento 1 para o experimento 2, [A] é mantida constante e [B] dobra. Portanto, esse par de experimentos mostra como [B] afeta a velocidade, permitindo-nos deduzir a ordem da lei de velocidade em relação a B. Em virtude de a velocidade permanecer a mesma quando [B] dobra, a concentração de B não tem efeito na velocidade de reação. A lei de velocidade é, portanto, de ordem zero em B (isto é, $n = 0$).

Nos experimentos 1 e 3, [B] é mantida constante e assim eles mostram como [A] afeta a velocidade. Mantendo [B] constante enquanto [A] dobra, aumenta-se a velocidade quatro vezes. Esse resultado indica que a velocidade é proporcional a $[A]^2$ (isto é, a reação é de segunda ordem em A). Conseqüentemente, a lei de velocidade é:

$$\text{Velocidade} = k[A]^2[B]^0 = k[A]^2$$

Essa lei de velocidade poderia ser obtida de maneira mais formal ao se tornar a razão entre as velocidades para dois experimentos:

$$\frac{\text{Velocidade 2}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{4{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{4{,}0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 1$$

Usando a lei de velocidade, temos:

$$1 = \frac{\text{Velocidade 2}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{k\,[0{,}100 \text{ m/L}]^m\,[0{,}200 \text{ m/L}]^n}{k\,[0{,}100 \text{ m/L}]^m\,[0{,}100 \text{ m/L}]^n} = \frac{[0{,}200]^n}{[0{,}100]^n} = 2^n$$

2^n é igual a 1 apenas se $n = 0$. Podemos deduzir o valor de m de maneira similar:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{16{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{4{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 4$$

Usando a lei de velocidade, obtemos:

$$4 = \frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{k\,[0{,}200\ \text{m/L}]^m\ [0{,}100\ \text{m/L}]^n}{k\,[0{,}100\ \text{m/L}]^m\ [0{,}100\ \text{m/L}]^n} = \frac{[0{,}200]^m}{[0{,}100]^m} = 2^m$$

$2^m = 4$, logo $m = 2$.

(b) Usando a lei de velocidade e os dados do experimento 1, temos:

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{A}]^2} = \frac{4{,}0 \times 10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(0{,}100\ \text{mol/L})^2} = 4{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1}$$

(c) Usando a lei de velocidade do item (a) e a constante de velocidade do item (b), temos:

$$\text{Velocidade} = k[\text{A}]^2 = (4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1})(0{,}050\ \text{mol/L})^2 = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol/L s}^{-1}$$

Como [B] não faz parte da lei de velocidade, ela é irrelevante para a velocidade, desde que exista uma quantidade mínima de B presente para reagir com A.

Conferência: uma boa maneira de conferir a lei de velocidade é usar as concentrações no experimento 2 ou 3 e ver se podemos calcular corretamente a velocidade. Usando os dados do experimento 3, temos:

$$\text{Velocidade} = k[\text{A}]^2 = (4{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}^{-1}\ \text{L s}^{-1})(0{,}200\ \text{mol/L})^2 = 1{,}60 \times 10^{-4}\ \text{mol/L s}^{-1}$$

Portanto, a lei de velocidade reproduz corretamente os dados, fornecendo tanto o número quanto a unidade correta para essa velocidade.

PRATIQUE

Os seguintes dados foram medidos para a reação do óxido nítrico com hidrogênio:

$$2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$

Número do experimento	[NO] (mol/L)	$[H_2]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,10	0,10	$1{,}23 \times 10^{-3}$
2	0,10	0,20	$2{,}46 \times 10^{-3}$
3	0,20	0,10	$4{,}92 \times 10^{-3}$

(a) Determine a lei de velocidade para essa reação. **(b)** Calcule a constante de velocidade. **(c)** Calcule a velocidade quando [NO] = 0,050 mol/L e $[H_2]$ = 0,150 mol/L.

Respostas: **(a)** velocidade = $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$; **(b)** $k = 1{,}2\ \text{mols}^{-2}\ \text{L}^2\ \text{s}^{-1}$; velocidade = $4{,}5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}

14.4 Variação da concentração com o tempo

A lei de velocidade nos diz que a velocidade de uma reação varia a certa temperatura à medida que variamos as concentrações dos reagentes. As leis de velocidade podem ser convertidas em equações que nos dizem quais são as concentrações dos reagentes ou produtos a qualquer momento durante o curso da reação. A matemática necessária envolve cálculo. Não esperamos que você seja capaz de realizar as operações de cálculo, entretanto você deve ser capaz de usar as equações resultantes. Aplicaremos essa conversão para duas das mais simples leis de velocidade: as que são de primeira ordem como um todo e as que são de segunda ordem como um todo.

Reações de primeira ordem

Uma **reação de primeira ordem** é aquela cuja velocidade depende da concentração de um único reagente elevado à primeira potência. Para uma reação do tipo A $\longrightarrow$ produtos, a lei de velocidade deve ser de primeira ordem:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]$$

Usando uma operação de cálculo chamada integração, essa relação pode ser transformada em uma equação que relaciona a concentração de A no início da reação, $[A]_0$, à sua concentração a qualquer outro momento t, $[A]_t$:

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{ou} \quad \ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad [14.12]$$

A função 'ln' é o logaritmo natural (Apêndice A.2).[3] A Equação 14.12 pode também ser arranjada e escrita como segue:

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \qquad [14.13]$$

As equações 14.12 e 14.13 podem ser usadas com qualquer unidade de concentração, desde que as unidades sejam as mesmas tanto para $[A]_t$ quanto para $[A]_0$.

ATIVIDADE
Lei de velocidade integrada

Para uma reação de primeira ordem, a Equação 14.12 ou 14.13 pode ser usada de várias maneiras. Dadas quaisquer três das seguintes grandezas, podemos resolver para a quarta: k, t, $[A]_0$ e $[A]_t$. Portanto, essas equações podem ser usadas, por exemplo, para determinar (1) a concentração de um reagente que sobra logo após o início da reação, (2) o tempo necessário para determinada fração de uma amostra reagir ou (3) o tempo necessário para uma concentração de reagente cair em certo nível.

COMO FAZER 14.7

A constante de velocidade de primeira ordem para a decomposição de determinado inseticida em água a 12 °C é 1,45 ano^{-1}. Certa quantidade desse inseticida é carregada pela água para um lago em 1º de junho, levando a uma concentração de $5{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3 de água. Suponha que a temperatura média do lago seja 12 °C. **(a)** Qual será a concentração de inseticida em 1º de junho do ano seguinte? **(b)** Quanto tempo levará para a concentração do inseticida cair para $3{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3?

Solução

Análise e Planejamento: sabemos que a velocidade é de primeira ordem. Pergunta-se a respeito das concentrações e os tempos, logo a Equação 14.13 pode ser usada. Em (a) fornecidos $k = 1{,}45$ ano^{-1}, $t = 1{,}00$ ano, e $[\text{inseticida}]_0 = 5{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3, logo a Equação 14.13 pode ser resolvida para $[\text{inseticida}]_t$. Em (b) são fornecidos $k = 1{,}45$ ano^{-1}, e $[\text{inseticida}]_0 = 5{,}0 \times 10^{-7}$ e $[\text{inseticida}]_t = 3{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3, logo podemos resolver para t.

Resolução: **(a)** Substituindo as grandezas conhecidas na Equação 14.13, temos:

$$\ln[\text{inseticida}]_{t=1\,\text{ano}} = -(1{,}45\ \text{ano}^{-1})(1{,}00\ \text{ano}) + \ln(5{,}0 \times 10^{-7})$$

Usamos a função ln em uma calculadora para estimar o segundo termo à direita, fornecendo:

$$\ln[\text{inseticida}]_{t=1\,\text{ano}} = -1{,}45 + (-14{,}51) = -15{,}96$$

Para obter $\ln[\text{inseticida}]_{t=1\,\text{ano}}$ usamos a função inversa do logaritmo natural, ou e^x, na calculadora:

$$[\text{inseticida}]_{t=1\,\text{ano}} = e^{-15{,}96} = 1{,}2 \times 10^{-7}\ \text{g/cm}^3$$

Observe que as unidades das concentrações para $[A]_t$ e $[A]_0$ devem ser as mesmas.

(b) De novo substituindo $[\text{inseticida}]_t = 3{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3, obtemos:

$$\ln(3{,}0 \times 10^{-7}) = -(1{,}45\ \text{ano}^{-1})(t) + \ln(5{,}0 \times 10^{-7})$$

Resolvendo para t, obtemos:

$$t = -[\ln(3{,}0 \times 10^{-7}) - \ln(5{,}0 \times 10^{-7})]/1{,}45\ \text{ano}^{-1}$$
$$= -(-15{,}02 + 14{,}51)/1{,}45\ \text{ano}^{-1} = 0{,}35\ \text{ano}$$

Conferência: no item (a) a concentração que resta após 1,00 ano (isto é, $1{,}2 \times 10^{-7}$ g/cm^3) é menor que a concentração inicial ($5{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3), como deve ser. Em (b) a concentração dada ($3{,}0 \times 10^{-7}$ g/cm^3) é maior que a que resta após 1 ano, indicando que o tempo deve ser menor que um ano. Portanto, $t = 0{,}35$ ano é uma resposta razoável.

---

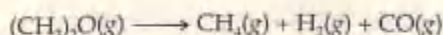
3 Em termos de base 10, ou geralmente logaritmos, a Equação 14.12 pode ser escrita como:

$$\log[A]^t - \log[A]_0 = -\frac{kt}{2{,}303} \quad \text{ou} \quad \log\frac{[A]_t}{[A]_0} = -\frac{kt}{2{,}303}$$

O fator 2,303 resulta da conversão de logaritmos naturais para logaritmos de base 10.

PRATIQUE

A decomposição do éter dimetílico, $(CH_3)_2O$, a 510 °C é um processo de primeira ordem com uma constante de velocidade de $6{,}8 \times 10^{-4}\ s^{-1}$:

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

Se a pressão inicial de $(CH_3)_2O$ for 135 torr, qual será a pressão parcial após 1.420 s?

Resposta: 51 torr

A Equação 14.13 pode ser usada para verificar se uma reação é de primeira ordem e para determinar sua constante de velocidade. Essa equação tem a forma da equação geral para uma reta, $y = mx + b$, onde m é a inclinação e b é a intercessão de y com a reta (Apêndice A.4):

$$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$

$$y = m \cdot x + b$$

Isonitrila de metila

Acetonitrila

Figura 14.6 Transformação de isonitrila de metila (CH_3NC) em acetonitrila (CH_3CN) é um processo de primeira ordem. A isonitrila de metila e a acetonitrila são isômeros, moléculas que têm os mesmos átomos arranjados de maneira diferente. Essa reação é chamada reação de isomerização.

Para uma reação de primeira ordem, portanto, um gráfico de $\ln[A]_t$ *versus* tempo fornece uma reta com inclinação de $-k$ e intercessão de y de $\ln[A]_0$. Uma reação que não é de primeira ordem não produzirá uma linha reta.

Como exemplo, considere a conversão de isonitrila de metila (CH_3NC) em acetonitrila (CH_3CN) (Figura 14.6). Como os experimentos mostram que a reação é de primeira ordem, podemos escrever a equação de velocidade:

$$\ln[CH_3NC]_t = -kt + \ln[CH_3NC]_0$$

A Figura 14.7(a) mostra como a pressão parcial de isonitrila de metila varia com o tempo à medida que ele se rearranja na fase gasosa a 198,9 °C. Podemos usar a pressão como unidade de concentração para um gás porque, da lei do gás ideal, a pressão é diretamente proporcional à quantidade de matéria por unidade de volume. A Figura 14.7(b) mostra um gráfico de logaritmo natural da pressão contra o tempo, um gráfico que indica uma linha reta. A inclinação dessa linha é $-5{,}1 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. (Você pode verificar isso sozinho, lembrando que seu resultado pode variar ligeiramente em relação aos nossos por causa da inexatidão associada às leituras do gráfico.) Uma vez que a inclinação da reta é igual a $-k$, a constante de velocidade para essa reação é igual a $5{,}1 \times 10^{-5}\ s^{-1}$.

Reações de segunda ordem

Uma **reação de segunda ordem** é aquela cuja velocidade depende da concentração do reagente elevado à segunda potência ou da concentração de dois reagentes diferentes, cada um elevado à primeira potência. Por razões de simplicidade, vamos considerar do tipo A $\longrightarrow$ produtos ou A + B $\longrightarrow$ produtos que são de segunda ordem em apenas um reagente, A:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

Com o uso do cálculo, essa lei de velocidade pode ser usada para derivar a seguinte equação:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad [14.14]$$

Essa equação, da mesma forma que a Equação 14.13, tem quatro variáveis, k, t, $[A]_0$ e $[A]_t$, e qualquer uma delas pode ser calculada quando se conhece as outras três. A Equação 14.14 também tem a forma de reta ($y = mx + b$). Se a reação é de segunda ordem, um gráfico de $1/[A]_t$ *versus* t produzirá uma reta com inclinação igual a k e intercessão de y igual a $1/[A]_0$. Uma maneira de distinguir entre as leis de velocidade de primeira e segunda ordem é fazer um gráfico tanto de $\ln[A]_t$ quanto de $1/[A]_t$ contra t. Se o gráfico de $\ln[A]_t$ for linear, a reação é de primeira ordem; se o gráfico de $1/[A]_t$ for linear, a reação é de segunda ordem.

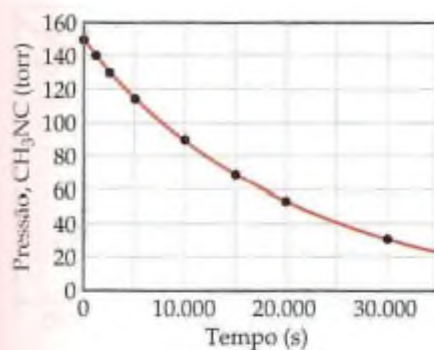
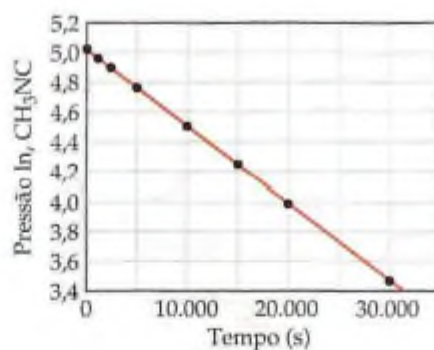



Figura 14.7 (a) Variação na pressão parcial da isonitrila de metila (CH_3NC) com o tempo a 198,9 °C durante a reação $CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$. (b) Um gráfico de logaritmo natural da pressão de CH_3NC em função do tempo.

COMO FAZER 14.8

Os seguintes dados foram obtidos para a decomposição na fase gasosa de dióxido de nitrogênio a 300 °C, $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$:

Tempo (s)	$[NO_2]$ (mol/L)
0,0	0,01000
50,0	0,00787
100,0	0,00649
200,0	0,00481
300,0	0,00380

A reação é de primeira ou segunda ordem em NO_2?

Solução

Análise e Planejamento: para testar se a reação é de primeira ou segunda ordem, podemos colocar em um gráfico $\ln[NO_2]$ e $1/[NO_2]$ contra o tempo. Um ou outro será linear, indicando se a reação é de primeira ou segunda ordem.

Resolução: para traçarmos o gráfico $\ln[NO_2]$ e $1/[NO_2]$ contra o tempo, primeiro prepararemos a seguinte tabela com os dados fornecidos:

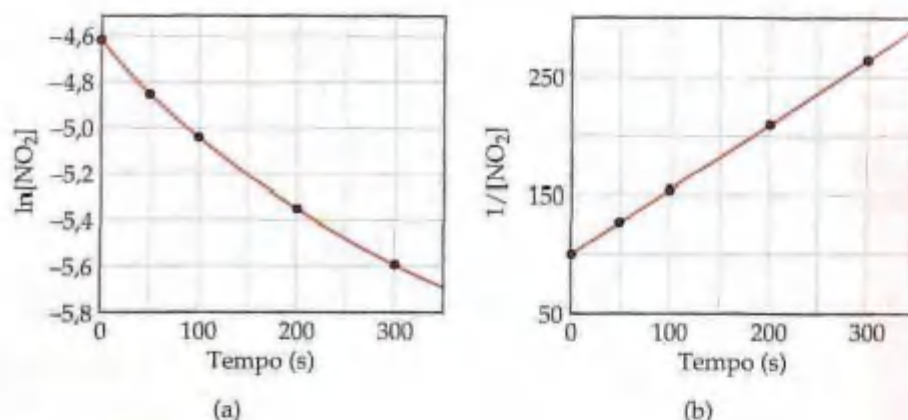
Tempo (s)	$[NO_2]$ (mol/L)	$\ln[NO_2]$	$1/[NO_2]$
0,0	0,01000	−4,610	100
50,0	0,00787	−4,845	127
100,0	0,00649	−5,038	154
200,0	0,00481	−5,337	208
300,0	0,00380	−5,573	263

Como a Figura 14.8 mostra, apenas o gráfico de $1/[NO_2]$ *versus* tempo é linear, portanto a reação obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem: velocidade = $k[NO_2]^2$. A partir da inclinação da reta desse gráfico, determinamos que $k = 0{,}543\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ para o desaparecimento de NO_2.

PRATIQUE

Considere de novo a decomposição de NO_2 discutida em "Como fazer". A reação é de segunda ordem em NO_2 com $k = 0{,}543\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$. Se a concentração inicial de NO_2 em um recipiente fechado for 0,0500 mol/L, qual é a concentração que sobra após *0,500 h*?

Resposta: $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol/L

Figura 14.8 Gráficos de dados cinéticos para a reação $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ a 300 °C. Um gráfico de $\ln[NO_2]$ *versus* tempo (a) não é linear, indicando que a reação não é de primeira ordem em NO_2. Entretanto, um gráfico de $1/[NO_2]$ *versus* tempo (b) é linear, indicando que a reação é de segunda ordem em NO_2.

Meia-vida

A **meia-vida** de uma reação, $t_{1/2}$, é o tempo necessário para que a concentração de um reagente caia para a metade de seu valor inicial, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$. A meia-vida é uma maneira conveniente de descrever com que rapidez uma reação ocorre, especialmente se ela é um processo de primeira ordem. Uma reação rápida tem uma meia-vida curta.

Podemos determinar a meia-vida de uma reação de primeira ordem substituindo $[A]_{t_{1/2}}$ na Equação 14.12:

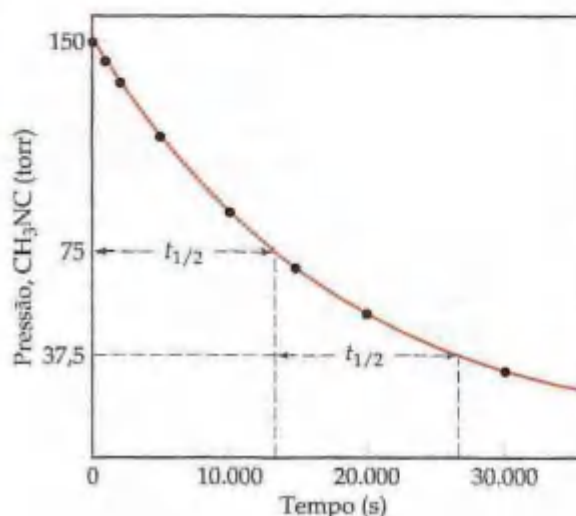
$$\ln\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln\tfrac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\frac{1}{2}}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad [14.15]$$

Observe que $t_{1/2}$ para uma lei de velocidade de primeira ordem depende apenas de k. Portanto, a meia-vida de uma reação de primeira ordem não é afetada pela concentração inicial dos reagentes. Conseqüentemente, a meia-vida permanece constante durante toda a reação. Se, por exemplo, a concentração do reagente for 0,120 mol/L em algum momento da reação, ela será $\frac{1}{2}$(0,120 mol/L) = 0,060 mol/L depois de uma meia-vida. Após passar mais uma meia-vida, a concentração cairá para 0,030 mol/L etc.

A variação na concentração durante um período de tempo para o rearranjo de primeira ordem da isonitrila de metila a 198,9 °C é colocada em um gráfico na Figura 14.9. A primeira meia-vida é mostrada a 13,300 s (isto é, 3,69 h). A 13,300 s mais tarde, a concentração de isonitrila diminuiu para a metade da metade, ou um quarto da concentração original. *Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente diminui de $\frac{1}{2}$ em cada uma das séries de intervalos de tempo espaçados regularmente, chamado* $t_{1/2}$. O conceito de meia-vida é muito utilizado para descrever o decaimento radioativo, um processo de primeira ordem que abordaremos em mais detalhes na Seção 21.4.

Figura 14.9 Pressão da isonitrila de metila como uma função do tempo. Duas meias-vidas da reação de isomerização (Figura 14.6) são mostradas.

Em contraste ao comportamento de reações de primeira ordem, a meia-vida para reações de segunda ordem e para outras reações depende das concentrações do reagente e, conseqüentemente, varia à medida que a reação progride. Usando a Equação 14.14, encontramos que a meia-vida de uma reação de segunda ordem é:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad [14.16]$$

Observe que a meia-vida depende da concentração inicial de reagente.

COMO FAZER 14.9

A partir da Figura 14.4, estime a meia-vida da reação de C_4H_9Cl com água.

Solução

Análise e Planejamento: para estimar a meia-vida de uma reação de primeira ordem a partir de um gráfico, podemos selecionar uma concentração e determinar o tempo necessário para esta decair para a metade.

Resolução: a partir da figura, vemos que o valor inicial de $[C_4H_9Cl]$ é 0,100 mol/L. A meia-vida dessa reação de primeira ordem é o tempo necessário para $[C_4H_9Cl]$ diminuir para 0,050 mol/L, a qual podemos ler no gráfico. Esse ponto ocorre a aproximadamente 340 s.

Conferência: no final da segunda meia-vida, que deverá ocorrer a 680 s, a concentração terá diminuído ainda por outro fator de 2, 0,025 mol/L. A inspeção do gráfico comprova essa hipótese.

PRATIQUE

Usando a Equação 14.15, calcule $t_{1/2}$ para a decomposição do inseticida descrito em "Pratique 14.7".

Resposta: $1,02 \times 10^3$ s

A química no trabalho Brometo de metila na atmosfera

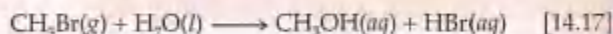
Várias moléculas pequenas contendo ligações carbono–cloro ou carbono–bromo, quando presentes na estratosfera, são capazes de reagir com ozônio (O_3) e assim contribuir para a destruição da camada de ozônio. (A natureza da camada de ozônio estratosférica e sua importância para os ecossistemas da Terra são abordadas na Seção 18.3.)

Se uma molécula contendo halogênio contribui significativamente para a destruição da camada de ozônio, depende em parte de sua concentração próxima à superfície da Terra e de sua meia-vida média na atmosfera. Leva um tempo bastante longo para que as moléculas formadas na superfície terrestre difundam-se pela atmosfera mais baixa (chamada troposfera) e se movam para a estratosfera, onde a camada de ozônio está localizada (Figura 14.10). A decomposição na atmosfera mais baixa compete com a difusão na estratosfera.

Os muito discutidos clorofluorcarbonos, ou CFCs, contribuem para a destruição da camada de ozônio porque eles têm meias-vidas longas na troposfera. Assim, persistem por tempo suficiente para que uma fração substancial de moléculas formadas na superfície encontre seu caminho para a troposfera. Outra molécula simples que tem o potencial de destruir a camada de ozônio estratosférica é o brometo de metila (CH_3Br). Essa substância possui um grande número de usos, incluindo tratamento antifungos em sementes de plantas, e tem conseqüentemente sido produzida em grandes quantidades (aproximadamente 68 milhões de quilogramas por ano). Na estratosfera, a ligação C — Br é quebrada pela absorção de radiação de ondas curtas. (Seção 18.2) Os átomos de Br catalisam a decomposição de O_3.

Figura 14.10 Distribuição e destino do brometo de metila (CH_3Br) na atmosfera. Parte de CH_3Br é removido da atmosfera pela decomposição e parte difunde-se para a estratosfera, onde contribui para a destruição da camada de ozônio. As velocidades relativas de decomposição e difusão determinam quão extensivamente o brometo de metila está envolvido na destruição da camada de ozônio.

O brometo de metila é removido da atmosfera mais baixa por uma variedade de mecanismos, incluindo uma reação lenta com a água do oceano:

$$CH_3Br(g) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3OH(aq) + HBr(aq) \quad [14.17]$$

Para determinar a importância potencial de CH_3Br na destruição da camada de ozônio, é importante saber com que rapidez a Equação 14.17 e todos os outros mecanismos juntos removem CH_3Br da atmosfera antes que ele possa se difundir na estratosfera. Os cientistas recentemente realizaram pesquisas para estimar a meia-vida média de CH_3Br na atmosfera

terrestre. Tal estimativa é difícil de se fazer, pois não pode ser feita em experimentos baseados no laboratório porque as condições que existem por todo o planeta são muito complexas para ser simuladas no laboratório. Em vez disso, os cientistas reuniram aproximadamente 4 mil amostras da atmosfera durante vôos de avião sobre o Oceano Pacífico e as analisaram quanto à presença de traços de várias substâncias orgânicas, inclusive brometo de metila. A partir de uma análise detalhada dos padrões de concentrações, foi possível para eles estimarem que o *tempo de residência atmosférica* de CH_3Br é $0{,}8 \pm 1$ ano.

O tempo de residência atmosférica é igual à meia-vida do CH_3Br na atmosfera mais baixa, supondo que ele se decomponha por um processo de primeira ordem. Isto é, de uma coleção de moléculas de CH_3Br presentes a qualquer momento, em média, 50% poderá se decompor em 0,8 anos, 75% após 1,6 anos etc. Um tempo de residência de 0,8 anos, embora comparativamente curto, ainda é suficientemente longo para que CH_3Br contribua significativamente para a destruição da camada de ozônio. Em 1997, chegou-se a um acordo internacional para interromper o uso de brometo de metila nos países desenvolvidos até 2005.

14.5 Temperatura e velocidade

As velocidades da maioria das reações químicas aumentam à medida que a temperatura aumenta. Por exemplo, a massa de farinha cresce mais rapidamente à temperatura ambiente do que quando refrigerada, e as plantas crescem mais rapidamente em clima quente do que em clima frio. Podemos literalmente ver o efeito da temperatura na velocidade de reação observando uma reação quimiluminescente (reação que produz luz). O brilho característico de vaga-lumes é um exemplo comum de quimiluminescência. Outro é a luz produzida por bastões de luz Cyalume®, que contêm produtos químicos que produzem quimiluminescência quando misturados. Como visto na Figura 14.11, esses bastões produzem uma luz brilhante a uma temperatura mais alta. A quantidade de luz produzida é maior porque a velocidade de reação é maior a temperatura mais alta. Apesar de o bastão de luz inicialmente brilhar mais intensamente, sua luminescência também cessa mais rapidamente.

Como o efeito dessa temperatura experimentalmente observada é refletido na expressão da velocidade? A maior velocidade a temperaturas mais altas deve-se a um aumento na constante de velocidade com o aumento da temperatura. Por exemplo, vamos reconsiderar a reação de primeira ordem $CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$ (Figura 14.6). A Figura 14.12 mostra a constante de velocidade para essa reação como uma função da temperatura. A constante de velocidade, em conseqüência a velocidade de reação, aumenta rapidamente com a temperatura e quase dobra a cada aumento de 10 °C.

Modelo de colisão

Vimos que as velocidades de reação são afetadas tanto pelas concentrações dos reagentes quanto pela temperatura. O **modelo de colisão**, baseado na teoria cinética molecular (Seção 10.7), explica os efeitos no nível molecular. A idéia central do modelo de colisão é de que as moléculas devem colidir para reagir. Quanto maior o número

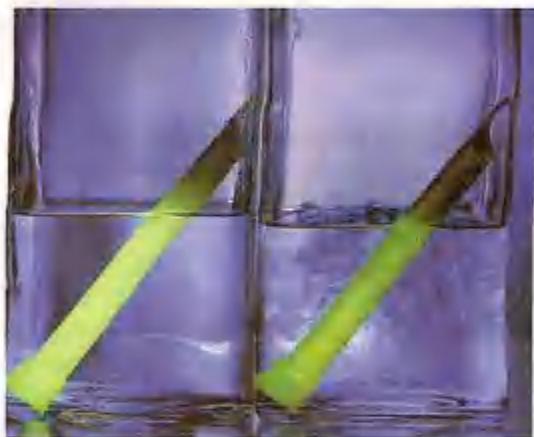



Figura 14.11 A temperatura afeta a velocidade de reação de quimiluminescência nos bastões de luz Cyalume®. O bastão de luz em água quente (esquerda) brilha mais intensamente que o bastão em água fria (direita); a reação é inicialmente mais rápida e produz uma luz mais brilhante a alta temperatura.

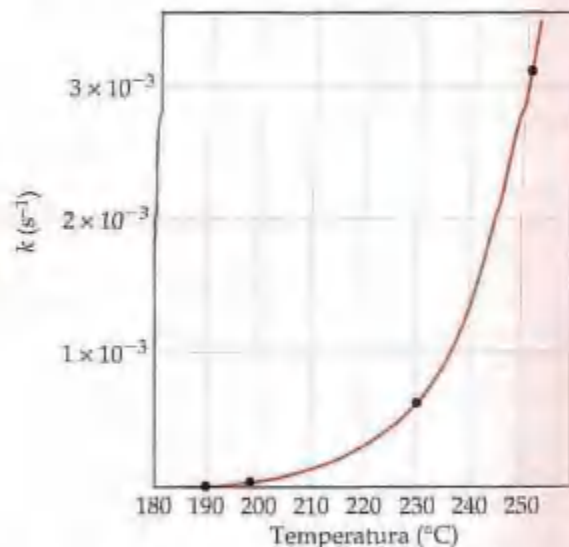



Figura 14.12 Variação da constante de velocidade de primeira ordem para o rearranjo da isonitrila de metila como função da temperatura. (Os quatro pontos indicados são usados em conexão com o "Como fazer 14.11".)

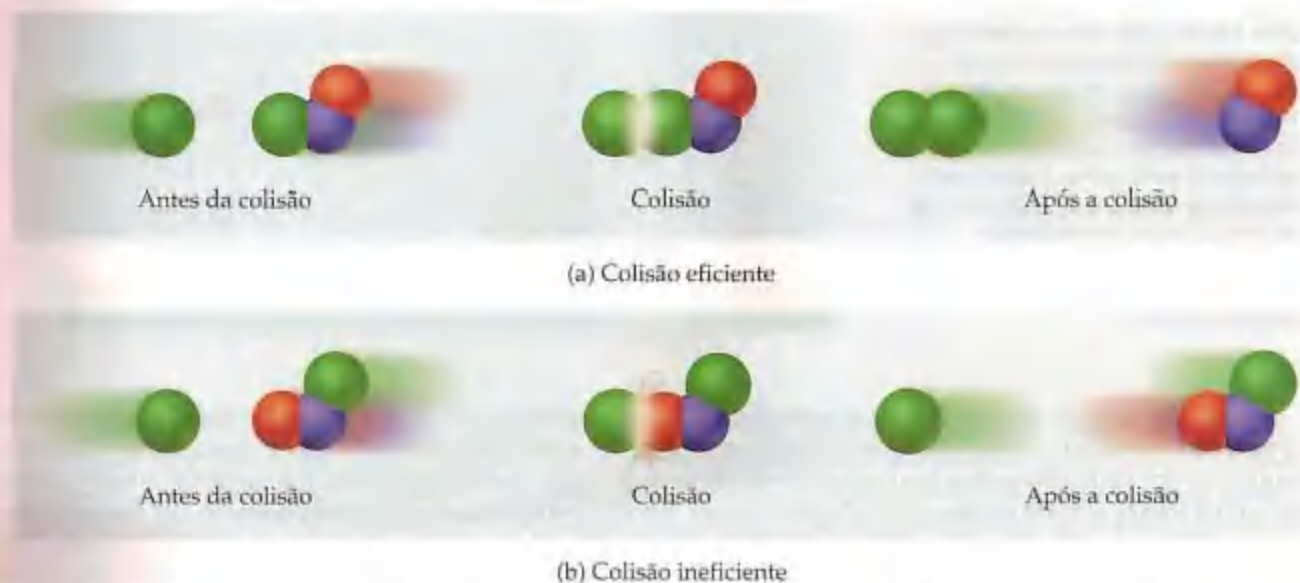



Figura 14.13 Duas maneiras possíveis nas quais os átomos de Cl e as moléculas de NOCl podem colidir. (a) Se as moléculas estiverem orientadas apropriadamente, uma colisão suficientemente energética levará à reação. (b) Se a orientação das moléculas se colidindo estiver errada, não ocorrerá reação.

de colisões por segundo, maior a velocidade de reação. À proporção que a concentração das moléculas de reagentes aumenta, conseqüentemente o número de colisões aumenta, levando ao crescimento da velocidade de reação. Além disso, de acordo com a teoria cinética molecular de gases, a elevação da temperatura aumenta as velocidades moleculares. Como as moléculas se movem mais velozmente, colidem mais vigorosamente (com mais energia) e com mais freqüência, aumentando as velocidades de reação.

Contudo, para a reação ocorrer é necessário mais do que simplesmente uma colisão. Para a maioria das reações, apenas uma minúscula fração das colisões leva a uma reação. Por exemplo, em uma mistura de H_2 e I_2 a temperatura e pressão ordinárias, cada molécula sofre aproximadamente 10^{10} colisões por segundo. Se cada colisão entre H_2 e I_2 resultasse na formação de HI, a reação terminaria em muito menos de um segundo. Em vez disso, à temperatura ambiente a reação prossegue muito lentamente. Apenas aproximadamente uma em cada 10^{13} colisões produz uma reação. O que impede a reação de ocorrer mais rapidamente?

Fator orientação

Na maioria das reações, as moléculas devem ser orientadas de certa maneira durante as colisões para que a reação ocorra. As orientações relativas das moléculas durante suas colisões determinam se os átomos estiverem orientados apropriadamente para formar novas ligações. Por exemplo, considere a reação de átomos de Cl com NOCl:

$$Cl + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2$$

A reação ocorrerá se a colisão colocar os átomos de Cl juntos para formar Cl_2, como mostrado na Figura 14.13(a). Em comparação, a colisão mostrada na Figura 14.13(b) não será efetiva e não formará os produtos. De fato, muitas colisões não levam a uma reação simplesmente porque as moléculas não estão orientadas apropriadamente. Entretanto, existe outro fator normalmente até mais importante em determinar se colisões específicas resultam em reação.

Energia de ativação

Em 1888, o químico sueco Svante Arrhenius sugeriu que as moléculas devem possuir certa quantidade mínima de energia para reagir. De acordo com o modelo de colisão, essa energia vem das energias cinéticas das moléculas se colidindo. Na colisão, a energia cinética das moléculas podem ser usadas para esticar, dobrar e basicamente quebrar ligações, levando a reações químicas. Se as moléculas se movem muito lentamente, com pouca energia cinética, elas simplesmente batem entre si sem mudar. Para que reajam, as moléculas que colidem devem ter energia cinética total igual ou maior que um valor mínimo. A energia mínima necessária para iniciar uma reação é chamada **energia de ativação,** E_a. O valor de E_a varia de reação para reação.

Figura 14.14 Para mover a bola de golfe para a vizinhança do buraco, a jogadora deve fornecer energia cinética suficiente para a bola ser capaz de transpor a barreira representada pela colina. Essa situação é semelhante a uma reação química na qual as moléculas devem ganhar energia suficiente por meio de colisões para ser capazes de transpor a barreira da reação química.

A situação durante as reações é muito semelhante àquela mostrada na Figura 14.14. A jogadora no campo de golfe precisa mover sua bola sobre a elevação para atingir a vizinhança do buraco. Para fazer isso, ela deve fornecer energia cinética suficiente com o taco para mover a bola para o topo da elevação. Se ela não fornecer energia suficiente, a bola subirá metade da elevação e depois voltará. Do mesmo modo, as moléculas podem exigir certa energia mínima para quebrar as ligações existentes durante uma reação química. No rearranjo da isonitrila de metila, por exemplo, podemos imaginar a passagem por um estado intermediário no qual o grupo N≡C da molécula estaria posicionada lateralmente:

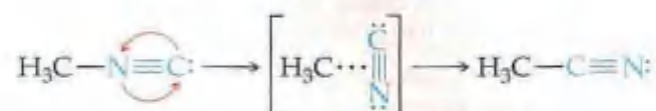
$$H_3C-N{\equiv}C: \longrightarrow \left[H_3C\cdots \overset{\ddot{C}}{\underset{\ddot{N}}{|||}} \right] \longrightarrow H_3C-C{\equiv}N:$$

A variação na energia da molécula durante a reação é mostrada na Figura 14.15. O diagrama mostra que se deve fornecer energia para esticar a ligação entre o grupo H_3C e o grupo N≡C de forma a permitir que o grupo N≡C gire. Depois do grupo N≡C ter rodado suficientemente, a ligação C—C começa a se formar e a energia da molécula cai. Assim, a barreira representa a energia necessária para forçar a molécula pelo estado intermediário relativamente instável para o produto final. A diferença de energia entre a energia inicial da molécula e a energia mais alta ao longo do percurso da reação é a energia de ativação, E_a. O arranjo específico dos átomos no topo da barreira é chamado **complexo ativo** ou **estado de transição**.

Figura 14.15 Perfil de energia para o rearranjo (isomerização) da isonitrila de metila. A molécula deve transpor a barreira de energia de ativação antes que ela possa formar o produto, a acetonitrila.

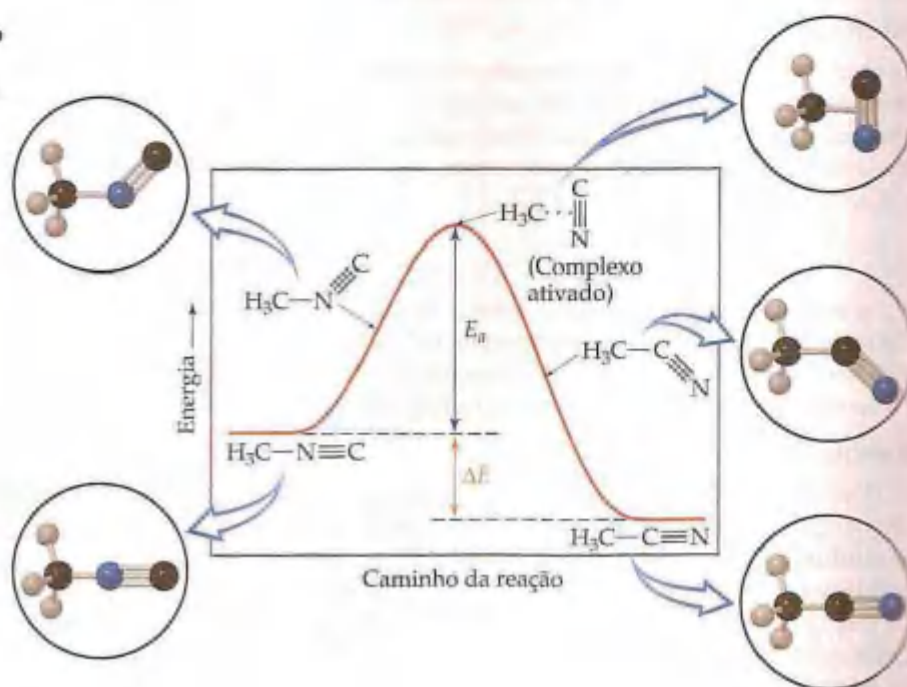
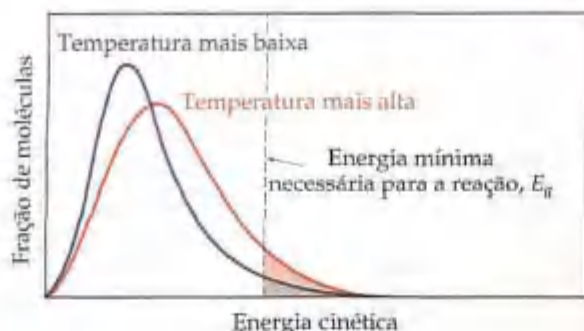



Figura 14.16 Distribuição das energias cinéticas em uma amostra de moléculas de gás a duas temperaturas diferentes. A temperatura mais alta, um maior número de moléculas tem energia mais alta. Portanto, uma fração maior a qualquer instante terá mais que a energia mínima necessária para a reação.

A conversão de $H_3C—N\equiv C$ para $H_3C—C\equiv N$ é exotérmica. A Figura 14.15, dessa forma, mostra o produto como tendo energia mais baixa que o reagente. A variação de energia para a reação ΔE não tem efeito na velocidade de reação. A velocidade depende da magnitude de E_a; geralmente, quanto mais baixa for E_a, mais rápida a reação. Observe que a reação inversa é endotérmica. A barreira de ativação para a reação inversa é igual à soma de ΔE e de E_a para a reação direta.

Como cada molécula específica de isonitrila de metila obtém energia suficiente para vencer a barreira de ativação? Ela o faz por meio das colisões com outras moléculas. Lembre-se, da teoria cinética molecular dos gases, de que, a qualquer instante em particular, as moléculas de gases estão distribuídas em termos de energia sobre uma faixa larga. (Seção 10.7) A Figura 14.16 mostra a distribuição das energias cinéticas em duas temperaturas diferentes, comparando-as com a energia mínima necessária para a reação, E_a. Na temperatura mais alta, uma fração muito maior de moléculas tem energia cinética maior que E_a, que leva a maior velocidade de reação.

A fração de moléculas que tem energia igual ou maior que E_a é dada pela expressão:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad [14.18]$$

Nessa equação R é a constante dos gases (8,312 J/mol K) e T é a temperatura absoluta. Para se ter uma idéia da ordem de grandeza de f, vamos supor que E_a seja 100 kJ/mol, um valor típico de muitas reações, e que T seja 300 K, em torno da temperatura ambiente. O valor calculado de f é $3{,}8 \times 10^{-18}$, um número extremamente pequeno! A 310 K, a fração é $f = 1{,}4 \times 10^{-17}$. Portanto, um aumento de 10° na temperatura produz um aumento de 3,7 vezes na fração de moléculas que possuem no mínimo 100 kJ/mol de energia.

Equação de Arrhenius

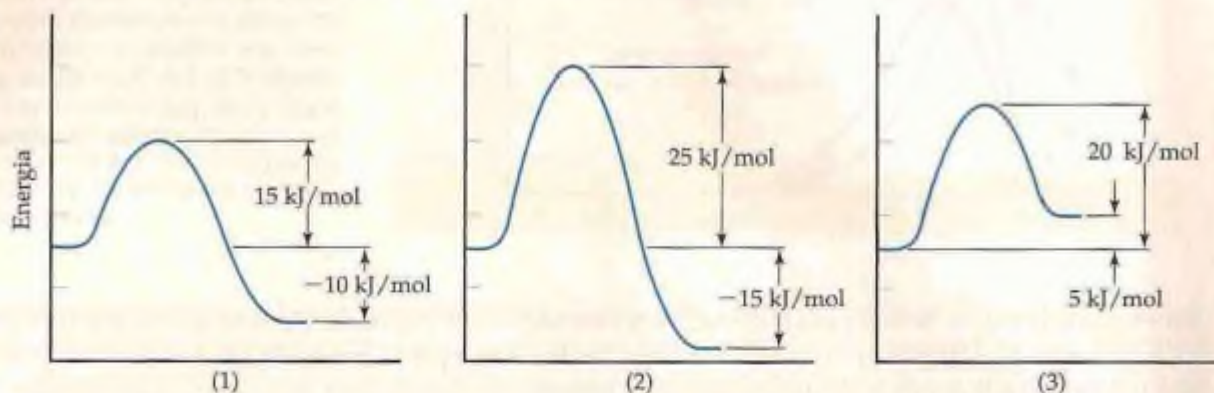
Arrhenius observou que, para a maioria das reações, o aumento na velocidade com o aumento da temperatura é não-linear, como mostrado na Figura 14.12. Ele descobriu que a maioria dos dados de velocidade de reação obedece a uma equação baseada em três fatores: (a) a fração de moléculas que possuem energia igual ou maior que E_a, (b) o número de colisões que ocorrem por segundo e (c) a fração de colisões que tem orientação apropriada. Esses três fatores são incorporados na **equação de Arrhenius:**

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad [14.19]$$

Nessa equação, k é a constante de velocidade, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases (8,314 J K) e T é a temperatura absoluta. O **fator de freqüência**, A, é constante, ou quase constante, à medida que a temperatura varia. Ele está relacionado com a freqüência das colisões e a probabilidade com que as colisões são orientadas de maneira favorável.[4] À medida que o valor de E_a aumenta, k diminui porque a fração de moléculas que possui a energia necessária é menor. Portanto, *as velocidades de reações diminuem à medida que* E_a *aumenta*.

[4] Uma vez que a freqüência das colisões aumenta com a temperatura, A também tem alguma dependência da temperatura, mas ela é pequena comparada com a do termo exponencial. Conseqüentemente, A é considerado aproximadamente constante.

COMO FAZER 14.10

Considere uma série de reações tendo os seguintes perfis de energia:

Supondo que as três reações têm aproximadamente os mesmos fatores de freqüência, coloque as reações em ordem da mais lenta para a mais rápida.

Solução

Quanto menor a energia de ativação, mais rápida a reação. O valor de ΔE não afeta a velocidade. Conseqüentemente, a ordem é (2) < (3) < (1).

PRATIQUE

Imagine que essas reações sejam inversas. Coloque essas reações reversas em ordem da mais lenta para a mais rápida.

Resposta: (2) < (1) < (3) porque os valores de E_a são 40, 25 e 15 kJ/mol, respectivamente.

Determinando a energia de ativação

Tomando o logaritmo natural dos dois lados da Equação 14.19, temos:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad [14.20]$$

A Equação 14.20 tem a forma de uma reta; ela determina que um gráfico de ln k *versus* $1/T$ será uma reta com inclinação igual a $-E_a/R$ e intercessão de y igual a ln A. Portanto, a energia de ativação pode ser determinada ao se medir k em uma série de temperaturas, colocando em um gráfico ln k *versus* $1/T$ e, então, calculando E_a a partir da inclinação da reta resultante.

Podemos, também, usar a Equação 14.20 para estimar o valor de E_a de maneira não-gráfica se soubermos a constante de velocidade de uma reação em duas temperaturas. Por exemplo, suponha que em duas temperaturas diferentes, T_1 e T_2, uma reação tenha constantes de velocidade k_1 e k_2. Para cada condição, temos:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \qquad \text{e} \qquad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

Subtraindo ln k_2 de ln k_1, obtemos:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(-\frac{E_a}{RT_1} + \ln A\right) - \left(\frac{E_a}{RT_1} + \ln A\right)$$

Simplificando essa equação e reorganizando-a, obtemos:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad [14.21]$$

A Equação 14.21 fornece uma maneira conveniente de calcular a constante de velocidade, k_1, a qualquer temperatura, T_1, quando conhecemos a energia de ativação e a constante de velocidade, k_2, a qualquer outra temperatura, T_2.

COMO FAZER 14.11

A seguinte tabela mostra as constantes de velocidade para o rearranjo de isonitrila de metila a várias temperaturas (esses são os dados da Figura 14.12):

Temperatura (°C)	k (s^{-1})
189,7	$2{,}52 \times 10^{-5}$
198,9	$5{,}25 \times 10^{-5}$
230,3	$6{,}30 \times 10^{-4}$
251,2	$3{,}16 \times 10^{-3}$

(a) A partir desses dados, calcule a energia de ativação para a reação. **(b)** Qual é o valor da constante de velocidade a 430 K?

Solução

Análise e Planejamento: foram dadas as constantes de velocidade, k, medidas a várias temperaturas. Podemos obter E_a a partir da inclinação de um gráfico de ln k *versus* $1/T$. Como conhecemos E_a, podemos usar a Equação 14.21 com os dados fornecidos para calcular a constante de velocidade a 430,0 K.

Resolução: (a) devemos primeiro converter as temperaturas de graus Celsius para kelvins. A seguir pegamos o inverso de cada temperatura, $1/T$, e o logaritmo natural de cada constante de velocidade, ln k. Isso nos fornece a seguinte tabela:

T (K)	$1/T$ (K^{-1})	ln k
462,9	$2{,}160 \times 10^{-3}$	−10,589
472,1	$2{,}118 \times 10^{-3}$	−9,855
503,5	$1{,}986 \times 10^{-3}$	−7,370
524,4	$1{,}907 \times 10^{-3}$	−5,757

Um gráfico de ln k *versus* $1/T$ resulta em uma reta, como mostrado na Figura 14.17. A inclinação da reta é obtida escolhendo-se dois pontos bem separados, como mostrado, e usando as coordenadas de cada um:

$$\text{Inclinação} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6{,}6-(-10{,}4)}{0{,}00195-0{,}00215} = -1{,}9 \times 10^{4}$$

Uma vez que os logaritmos não têm unidades, o numerador nessa equação é sem dimensão. O denominador tem a unidade de $1/T$, isto é, K^{-1}. Portanto, a unidade total para a inclinação é K. A inclinação é igual a $-E_a/R$. Usamos o valor para a constante molar dos gases R na unidade J/mol K (Tabela 10.2). Assim, obtemos:

$$\text{Inclinação} = \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -\text{(inclinação)}\ (R) = -(-1{,}9 \times 10^{4}\ \text{K})\left(8{,}31\frac{\text{J}}{\text{mol de K}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{1.000\ \text{J}}\right)$$

$$= 1{,}6 \times 10^{2}\ \text{kJ/mol} = 160\ \text{kJ/mol}$$

Relatamos a energia de ativação com apenas dois algarismos significativos porque estamos limitados pela precisão com a qual podemos ler o gráfico na Figura 14.17.

(b) Para determinar a constante de velocidade, k_1, a $T_1 = 430{,}0$ K, podemos usar a Equação 14.21 com $E_a = 160$ kJ/mol, e uma das constantes de velocidade e temperaturas a partir dos dados fornecidos, como $k_2 = 2{,}52 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ e $T_2 = 462{,}9$ k:

$$\ln\left(\frac{k_1}{2{,}52 \times 10^{-5}\ s^{-1}}\right) = \left(\frac{160\ \text{kJ/mol}}{8{,}31\ \text{J/mol K}}\right)\left(\frac{1}{462{,}9\ \text{K}} - \frac{1}{430{,}0\ \text{K}}\right)\left(\frac{1.000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}}\right) = -3{,}18$$

Assim,

$$\frac{k_1}{2{,}52 \times 10^{-5}\ s^{-1}} = e^{-3{,}18} = 4{,}15 \times 10^{-2}$$

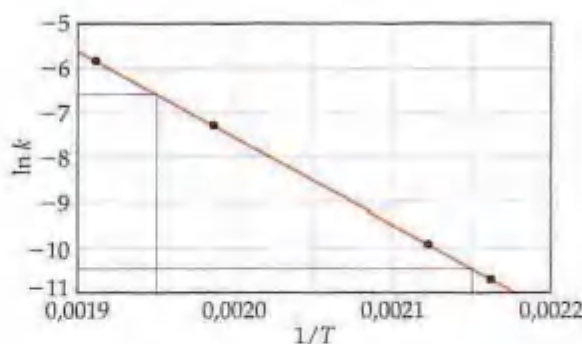
$$k_1 = (4{,}15 \times 10^{-2})\,(2{,}52 \times 10^{-5}\ s^{-1}) = 1{,}0 \times 10^{-6}\ s^{-1}$$

Observe que a unidade de k_1 é a mesma da de k_2.

PRATIQUE

Usando os dados contidos em "Como fazer 14.11", calcule a constante de velocidade para o rearranjo da isonitrila de metila a 280 °C.

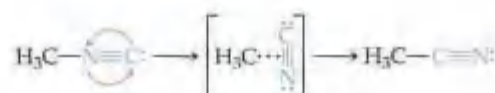
Resposta: $2{,}2 \times 10^{-2}\ s^{-1}$

Figura 14.17 Logaritmo natural da constante de velocidade para o rearranjo da isonitrila de metila como uma função de $1/T$. A relação linear é prevista pela equação de Arrhenius.

14.6 Mecanismos de reação

Uma equação balanceada para uma reação química indica as substâncias presentes no início da reação e as produzidas conforme a reação prossegue. Entretanto, ela não fornece informação sobre como a reação ocorre. O processo pelo qual uma reação ocorre é chamado **mecanismo de reação.** Em nível mais refinado, um mecanismo de reação descreverá em detalhes a ordem na qual as ligações são quebradas e formadas, bem como as variações nas posições relativas dos átomos no curso da reação. Começaremos com descrições mais rudimentares de como as reações ocorrem, considerando mais adiante a natureza das colisões que levam à reação.

Etapas elementares

Vimos que as reações acontecem como resultado das colisões entre as moléculas reagentes. Por exemplo, as colisões entre as moléculas de isonitrila de metila (CH_3NC) podem fornecer energia permitindo que CH_3NC se rearranje:

$$H_3C—N{\equiv}C: \longrightarrow \left[H_3C\cdots \overset{C}{\underset{N}{\|}}\right] \longrightarrow H_3C—C{\equiv}N:$$

Analogamente, a reação de NO e O_3 para formar NO_2 e O_2 parece ocorrer como resultado de uma única colisão envolvendo moléculas de NO e O_3 apropriadamente orientadas e energéticas o suficiente:

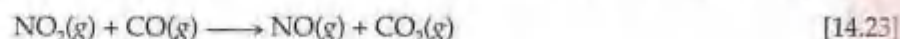
$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad [14.22]$$

Ambos os processos ocorrem em um único evento, ou etapa, chamado **etapa elementar** (ou processos elementares).

O número de moléculas que participam como reagentes em uma etapa elementar define a **molecularidade** da etapa. Se uma única molécula está envolvida, a reação é **unimolecular.** O rearranjo da isonitrila de metila é um processo unimolecular. As etapas elementares envolvendo a colisão de duas moléculas de reagente são **bimoleculares.** A reação entre NO e O_3 (Equação 14.22) é bimolecular. As etapas elementares envolvendo a colisão simultânea de três moléculas são **termoleculares.** As etapas termoleculares são processos muito menos prováveis que os processos unimoleculares ou bimoleculares, e são raramente encontradas. A chance de quatro ou mais moléculas se chocarem simultaneamente com alguma regularidade é ainda mais remota; dessa forma, tais colisões nunca são propostas como parte de um mecanismo de reação.

Mecanismos de várias etapas

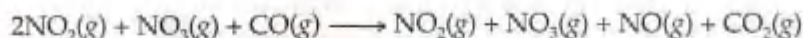
A variação líquida representada por uma equação química balanceada geralmente ocorre por um *mecanismo de várias etapas*, que consiste de uma seqüência de etapas elementares. Por exemplo, considere a reação de NO_2 e CO:

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \qquad [14.23]$$

Abaixo de 225 °C, essa reação parece ocorrer em duas etapas elementares, cada uma das quais é bimolecular. Primeiro, duas moléculas de NO_2 colidem e um átomo de oxigênio é transferido de uma para outra. NO_3 resultante então colide com uma molécula de CO e lhe transfere um átomo de oxigênio:

$$NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_3(g) + NO(g)$$

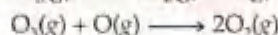
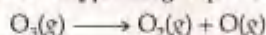
$$NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$$

As etapas elementares em um mecanismo de várias etapas devem ser sempre adicionadas para fornecer a equação química do processo total. No presente exemplo a soma das etapas elementares é:

$$2NO_2(g) + NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + NO_3(g) + NO(g) + CO_2(g)$$

A simplificação dessa equação pela eliminação das substâncias que aparecem em ambos os lados da seta fornece a Equação 14.23, a equação líquida para o processo. Como NO_3 não é um reagente nem um produto na reação total — é formado em uma etapa elementar e consumido na próxima —, é chamado **intermediário**. Os mecanismos de várias etapas envolvem um ou mais intermediários.

COMO FAZER 14.12

Tem sido proposto que a conversão do ozônio em O_2 prossegue por duas etapas elementares:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$
$$O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2O_2(g)$$

(a) Descreva a molecularidade de cada etapa nesse mecanismo. **(b)** Escreva a equação para a reação total. **(c)** Identifique o(s) intermediário(s).

Solução

Análise e Planejamento: a molecularidade de cada etapa depende do número de moléculas do reagente em cada etapa. A equação total é a soma das equações para as etapas elementares. O intermediário é uma substância formada em uma etapa e usada em outra; conseqüentemente, não é parte da equação para a reação total.

Resolução: **(a)** a primeira etapa elementar envolve um único reagente e é por isso unimolecular. A segunda etapa, que envolve duas moléculas de reagente, é bimolecular.

(b) A soma das duas etapas elementares fornece:

$$2O_3(g) + O(g) \longrightarrow 3O_2(g) + O(g)$$

Como $O(g)$ aparece em quantidades iguais em ambos os lados da equação, ele pode ser eliminado para fornecer a equação líquida para o processo químico:

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

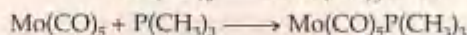
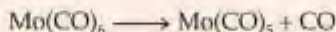
(c) O intermediário é $O(g)$. Não é um reagente original nem um produto final, mas é formado na primeira etapa e consumido na segunda.

PRATIQUE

Para a reação:

$$Mo(CO)_6 + P(CH_3)_3 \longrightarrow Mo(CO)_5P(CH_3)_3 + CO$$

o mecanismo proposto é:

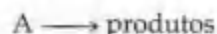
$$Mo(CO)_6 \longrightarrow Mo(CO)_5 + CO$$
$$Mo(CO)_5 + P(CH_3)_3 \longrightarrow Mo(CO)_5P(CH_3)_3$$

(a) O mecanismo proposto é coerente com a equação para a reação como um todo? **(b)** Identifique o(s) intermediário(s).

Respostas: **(a)** Sim, a soma das duas equações resulta na equação global apresentada; **(b)** $Mo(CO)_5$

Leis de velocidade para etapas elementares

Na Seção 14.13 frisamos que as leis de velocidade devem ser determinadas experimentalmente; elas não podem ser previstas a partir de coeficientes de equações químicas balanceadas. Agora estamos em posição para entender por que isso é assim: cada reação é constituída de uma série de uma ou mais etapas elementares e as leis de velocidade e as velocidades relativas dessas etapas imporão a lei de velocidade como um todo. Na realidade, a lei de velocidade para uma reação pode ser determinada a partir de seu mecanismo, como veremos em breve. Portanto, o próximo desafio em cinética é chegar aos mecanismos de reação que levam às leis de velocidade consistentes com as observadas experimentalmente. Iniciaremos pelo exame das leis de velocidade das etapas elementares.

As etapas elementares são significativas de maneira muito importante: *se soubermos que uma reação é uma etapa elementar, saberemos sua lei de velocidade.* A lei de velocidade de qualquer etapa elementar é baseada diretamente em sua molecularidade. Por exemplo, considere o processo unimolecular geral.

$$A \longrightarrow \text{produtos}$$

À medida que o número de moléculas de A aumenta, o número que decompõe em determinado intervalo de tempo aumentará proporcionalmente. Portanto, a velocidade de um processo unimolecular será de primeira ordem:

$$\text{Velocidade} = k[A]$$

No caso de etapas elementares bimoleculares, a lei de velocidade é de segunda ordem, como no seguinte exemplo:

$$A + B \longrightarrow \text{produtos} \qquad \text{Velocidade} = k[A][B]$$

A lei de velocidade de segunda ordem segue diretamente a partir da teoria de colisão. Se dobrarmos a concentração de A, o número de colisões entre as moléculas de A e B dobrará; de modo semelhante, se dobrarmos [B], o número de colisões dobrará. Conseqüentemente, a lei de velocidade será de primeira ordem tanto em [A] quanto em [B], e segunda ordem como um todo.

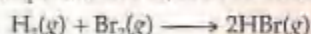
As leis de velocidade para todas as etapas elementares possíveis são dadas na Tabela 14.3. Observe como a lei de velocidade para cada tipo de etapa elementar segue diretamente da molecularidade de cada etapa. Entretanto, é importante lembrar que não podemos dizer apenas olhando para uma equação química se a reação envolve uma ou várias etapas elementares.

TABELA 14.3 Etapas elementares e suas leis de velocidade

Molecularidade	Etapa elementar	Lei de velocidade
*Uni*molecular	$A \longrightarrow$ produtos	Velocidade = $k[A]$
*Bi*molecular	$A + A \longrightarrow$ produtos	Velocidade = $k[A]^2$
*Bi*molecular	$A + B \longrightarrow$ produtos	Velocidade = $k[A][B]$
*Ter*molecular	$A + A + A \longrightarrow$ produtos	Velocidade = $k[A]^3$
*Ter*molecular	$A + A + B \longrightarrow$ produtos	Velocidade = $k[A]^2[B]$
*Ter*molecular	$A + B + C \longrightarrow$ produtos	Velocidade = $k[A][B][C]$

COMO FAZER 14.13

Se a reação seguinte ocorre em uma única etapa elementar, determine a lei de velocidade:

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$$

Solução

Análise e Planejamento: em virtude de supormos que a reação ocorra como uma única etapa elementar, somos capazes de escrever a lei de velocidade usando os coeficientes para os reagentes na equação como as ordens de reação.

Resolução: se a reação envolve uma única etapa elementar, essa etapa é bimolecular, envolvendo uma molécula de H_2 com uma molécula de Br_2. A lei de velocidade, dessa forma, seria de primeira ordem em cada reagente, e de segunda ordem como um todo:

$$\text{Velocidade} = k[H_2][Br_2]$$

Comentário: estudos experimentais dessa reação mostram que ela tem uma lei de velocidade muito diferente:

$$\text{Velocidade} = k[H_2][Br_2]^{1/2}$$

Uma vez que a lei de velocidade experimental difere da obtida pela suposição de uma única etapa elementar, podemos concluir que o mecanismo deve envolver mais de uma etapa elementar.

PRATIQUE

Considere a seguinte reação: $2NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2NOBr(g)$. **(a)** Escreva a lei de velocidade para a reação, supondo que ela envolve uma única etapa elementar. **(b)** O mecanismo de uma única etapa é provável para essa reação?

Respostas: **(a)** velocidade = $k[NO]^2[Br_2]$; **(b)** não, porque as reações termoleculares são muito raras.

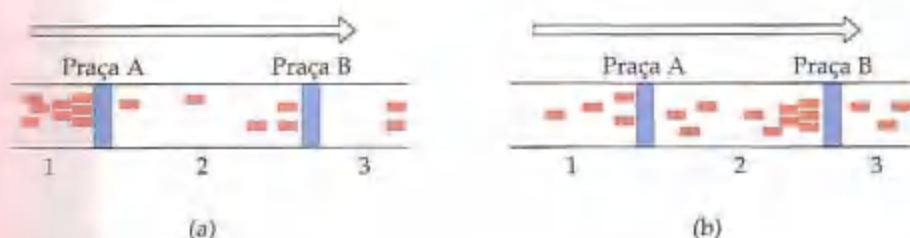



Figura 14.18 O fluxo de tráfego em um pedágio é limitado pelo fluxo de tráfego pela praça mais lenta. À proporção que os carros passam do ponto 1 para o ponto 3, eles passam pelas praças A e B. Em (a) a velocidade com a qual os carros podem atingir o ponto 3 é limitada por quão rápido eles podem passar pela praça A; passar do ponto 1 para o ponto 2 é a etapa determinante da velocidade. Em (b) passar do ponto 2 para o ponto 3 é a etapa determinante.

Leis de velocidade para mecanismos de várias etapas

Como com as reações em "Como fazer 14.13", muitas reações químicas ocorrem por mecanismos que envolvem mais de uma etapa elementar. Cada etapa tem sua própria constante de velocidade e energia de ativação. Freqüentemente uma das etapas é muito mais lenta que as outras. A velocidade total de uma reação não pode exceder a velocidade da etapa elementar mais lenta de seu mecanismo. Como a etapa mais lenta limita a velocidade total da reação, ela é chamada **etapa determinante da velocidade** (ou *etapa limitante da velocidade*).

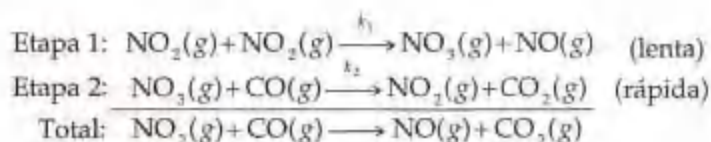
Para entender o conceito de etapa determinante da velocidade, considere um pedágio de estrada com duas praças de pedágio (Figura 14.18). Mediremos a velocidade na qual os carros saem do pedágio. Os carros entram no pedágio no ponto 1 e passam através da praça de pedágio A. Eles passam em um ponto intermediário 2 antes de passar através da praça de pedágio B. Ao sair, eles passam pelo ponto 3. Podemos, conseqüentemente, visualizar essa viagem ao longo do pedágio como ocorrendo em duas etapas elementares:

$$\begin{aligned} \text{Etapa 1: } & \text{Ponto 1} \longrightarrow \text{ponto 2} \quad \text{(pela praça A)} \\ \text{Etapa 2: } & \text{Ponto 2} \longrightarrow \text{ponto 3} \quad \text{(pelapraça B)} \\ \text{Total: } & \text{Ponto 1} \longrightarrow \text{ponto 3} \quad \text{(pela praça A e B)} \end{aligned}$$

Agora suponha que vários dos portões da praça A não estejam funcionando perfeitamente, de tal forma que o tráfego engarrafe atrás deles (Figura 14.18(a)). A velocidade na qual os carros podem conseguir passar pelo ponto 3 é limitada pela velocidade na qual eles podem conseguir passar pelo engarrafamento do pedágio. Entretanto, se o tráfego flui rapidamente pela praça A, mas engarrafa na praça B (Figura 14.18(b)), existirá um aglomerado de carros na região intermediária entre as duas praças. Nesse caso, a etapa 2 é determinante da velocidade: a velocidade na qual os carros podem passar pelo pedágio é limitada pela velocidade na qual eles passam através da praça B.

Da mesma forma, a etapa mais lenta em uma reação de várias etapas determina a velocidade total. Por analogia à Figura 14.18(a), a velocidade de uma etapa mais rápida seguindo a etapa determinante da velocidade não afeta a velocidade total. Se a etapa mais lenta não é a primeira, como na Figura 14.18(b), as etapas mais rápidas que seguem levam a produtos intermediários que se acumulam antes de ser consumidos na etapa lenta. Em qualquer caso, *a etapa determinante da velocidade governa a lei de velocidade para a reação como um todo.*

Abaixo de 225 °C, encontra-se experimentalmente que a lei de velocidade para a reação de NO_2 e CO para produzir NO e CO_2 (Equação 14.23) é de segunda ordem em NO_2 e de ordem zero em CO: velocidade = $k[NO_2]^2$. Podemos propor um mecanismo de reação que seja coerente com essa lei de velocidade? Considere o mecanismo de duas etapas:[5]

$$\begin{aligned} \text{Etapa 1: } & NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g) \quad \text{(lenta)} \\ \text{Etapa 2: } & NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g) \quad \text{(rápida)} \\ \text{Total: } & NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \end{aligned}$$

[5] O índice inferior na constante de velocidade identifica a etapa elementar envolvida. Portanto, k_1 é a constante de velocidade para a etapa 1, k_2 é a constante de velocidade para a etapa 2 etc. Um índice inferior negativo refere-se à constante de velocidade para a etapa elementar inversa. Por exemplo, k_{-1} é a constante de velocidade para o inverso da primeira etapa.

A etapa 2 é muito mais rápida que a etapa 1, isto é, $k_2 >> k_1$. O intermediário $NO_3(g)$ é produzido lentamente na etapa 1 e é imediatamente consumido na etapa 2.

Como que a etapa 1 é lenta e a etapa 2 é rápida, a etapa 1 é determinante da velocidade. Portanto, a velocidade de reação como um todo é igual à velocidade da etapa 1, e a lei de velocidade de reação como um todo é igual à lei de velocidade da etapa 1. A etapa 1 é um processo bimolecular que tem a lei de velocidade:

$$\text{Velocidade} = k_1[NO_2]^2$$

Portanto, a lei de velocidade prevista por seu mecanismo está de acordo com a lei observada experimentalmente.

Poderíamos propor um mecanismo de uma etapa para a reação anterior? Poderíamos supor que a reação como um todo fosse um único processo elementar bimolecular que envolve a colisão de uma molécula de NO_2 com uma de CO. Entretanto, a lei de velocidade prevista pelo mecanismo seria:

$$\text{Velocidade} = k[NO_2][CO]$$

Como o mecanismo propõe uma lei de velocidade diferente da observada experimentalmente, podemos descartá-la.

Mecanismos com uma etapa inicial rápida

É difícil derivar a lei de velocidade para um mecanismo no qual um intermediário é um reagente na etapa determinante da velocidade. Essa situação origina-se em um mecanismo de várias etapas quando a primeira etapa *não* é determinante da velocidade. Vamos considerar um exemplo: a reação na fase gasosa do óxido nítrico (NO) com o bromo (Br_2).

$$2NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2NOBr(g) \qquad [14.24]$$

A lei de velocidade determinada experimentalmente para essa reação é de segunda ordem em NO e de primeira ordem em Br_2:

$$\text{Velocidade} = k[NO]^2[Br_2] \qquad [14.25]$$

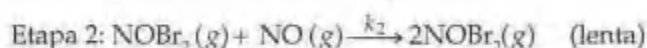
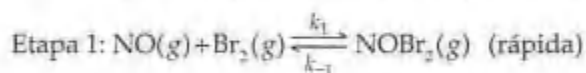
Procuramos um mecanismo que seja coerente com essa lei de velocidade. Uma possibilidade é que a reação ocorra em uma única etapa termolecular:

$$NO(g) + NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2NOBr(g) \qquad \text{Velocidade} = k[NO]^2[Br_2] \qquad [14.26]$$

Como observado em "Pratique 14.13", isso não parece provável porque os processos termoleculares são muito raros.

Vamos considerar um mecanismo alternativo que não invoque etapas termoleculares:

$$\text{Etapa 1: } NO(g) + Br_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NOBr_2(g) \quad \text{(rápida)}$$

$$\text{Etapa 2: } NOBr_2(g) + NO(g) \xrightarrow{k_2} 2NOBr_2(g) \quad \text{(lenta)}$$

Nesse mecanismo a etapa 1 envolve dois processos: uma reação direta e sua inversa.

Como a etapa 2 é lenta, a etapa determinante da velocidade, a velocidade de reação como um todo é governada pela lei de velocidade para aquela etapa:

$$\text{Velocidade} = k[NOBr_2][NO] \qquad [14.27]$$

Entretanto, $NOBr_2$ é um intermediário gerado na etapa 1. Os intermediários são geralmente moléculas instáveis que têm concentração desconhecida baixa. Portanto, a lei de velocidade depende da concentração desconhecida de um intermediário.

Felizmente, com a ajuda de algumas suposições, podemos expressar a concentração do intermediário ($NOBr_2$) em termos de concentrações dos reagentes de partida (NO e Br_2). Primeiro supomos que $NOBr_2$ é intrinsecamente instável e que ele não se acumula na mistura da reação a uma extensão significativa. Existem duas maneiras para o $NOBr_2$ ser consumido assim que ele for formado: ele pode reagir com NO para formar NOBr ou decompor-se em NO e Br_2. A primeira dessas possibilidades é a etapa 2, processo lento. A segunda é a reação inversa da etapa 1, processo unimolecular:

$$NOBr_2(g) \xrightarrow{k_{-1}} NO(g) + Br_2(g) \qquad [14.28]$$

Como a etapa 2 é lenta, supomos que a maioria de $NOBr_2$ se decompõe de acordo com a Equação 14.28. Portanto, temos tanto a reação direta quanto a reação inversa da etapa 1 ocorrendo mais rapidamente que a etapa 2. Uma vez que elas ocorrem rapidamente em relação à reação na etapa 2, os processos direto e inverso da etapa 1 estabelecem um equilíbrio. Vimos exemplos de equilíbrio dinâmico anteriormente, no equilíbrio entre um líquido e seu vapor (Seção 11.5) e entre um soluto sólido e sua solução. (Seção 13.3) Como em qualquer equilíbrio dinâmico, as velocidades de reações direta e inversa são iguais. Portanto, podemos igualar a expressão da velocidade para a reação direta na etapa 1 com a expressão da reação inversa:

$$\underset{\text{Velocidade de reação direta}}{k_1[NO][Br_2]} = \underset{\text{Velocidade de reação inversa}}{k_{-1}[NO][Br_2]}$$

Resolvendo para $[NOBr_2]$, temos:

$$[NOBr^2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO][Br_2]$$

Substituindo essa relação na lei de velocidade para a etapa determinante da velocidade (Equação 14.27), temos:

$$\text{Velocidade} = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO][Br_2][NO] = k[NO]^2[Br_2]$$

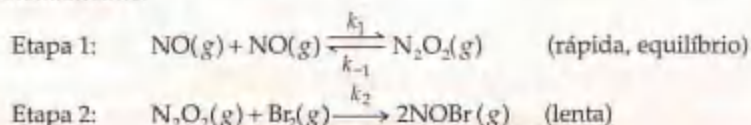
Isso é consistente com a lei de velocidade experimental (Equação 14.25). A constante de velocidade experimental, k, é igual a k_2k_1/k_{-1}. Esse mecanismo, que envolve apenas processos unimolecular e bimolecular, é muito mais provável do que uma única etapa termolecular (Equação 14.26).

Em geral, *se uma etapa rápida precede uma etapa lenta, podemos resolver para a concentração de um intermediário supondo que se estabelece um equilíbrio na etapa rápida.*

COMO FAZER 14.14

Mostre que o seguinte mecanismo para a Equação 14.24 também produz uma lei de velocidade consistente com a lei observada experimentalmente:

$$\text{Etapa 1:} \quad NO(g) + NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \quad \text{(rápida, equilíbrio)}$$

$$\text{Etapa 2:} \quad N_2O_2(g) + Br_2(g) \xrightarrow{k_2} 2NOBr(g) \quad \text{(lenta)}$$

Solução

Análise e Planejamento: a lei de velocidade da etapa elementar lenta em um mecanismo determina a lei de velocidade encontrada experimentalmente para a reação como um todo. Portanto, primeiro escrevemos a lei de velocidade baseada na molecularidade da etapa lenta. Nesse caso, a etapa lenta envolve o intermediário N_2O_2 como um reagente. Entretanto, as leis de velocidade experimentais não contêm concentrações de intermediários, mas são expressas em termos das concentrações das substâncias de partida. Portanto, devemos relacionar a concentração de N_2O_2 à concentração de NO supondo que se estabelece um equilíbrio na primeira etapa.

Resolução: a segunda etapa é a velocidade determinante, logo a velocidade total é:

$$\text{Velocidade} = k_2[N_2O_2][Br_2]$$

Resolvemos para a concentração do intermediário N_2O_2 supondo que se estabeleceu um equilíbrio na etapa 1; portanto, as velocidades de reações direta e inversa na etapa 1 são iguais:

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

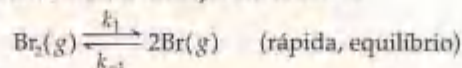
Substituindo essa expressão na expressão da velocidade, obtemos:

$$\text{Velocidade} = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[Br_2] = k[NO]^2[Br_2]$$

Portanto, esse mecanismo também produz uma lei de velocidade coerente com a lei de velocidade experimental.

PRATIQUE

A primeira etapa de um mecanismo envolvendo a reação do bromo é:

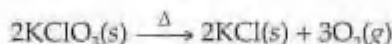
$$Br_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Br(g) \quad \text{(rápida, equilíbrio)}$$

Qual é a expressão relacionando a concentração de $Br(g)$ à concentração de $Br_2(g)$?

Resposta: $[Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}[Br_2]\right)^{1/2}$

14.7 Catálise

Um **catalisador** é uma substância que faz variar a velocidade de uma reação química sem que ele próprio sofra uma variação química permanente no processo. Os catalisadores são bem comuns; muitas reações no organismo, na atmosfera, nos oceanos ou na indústria química ocorrem com a ajuda de catalisadores.

Em seu trabalho de laboratório você pode ter de fazer a reação na qual o oxigênio é produzido pelo aquecimento do clorato de potássio ($KClO_3$):

$$2KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Na ausência de um catalisador, $KClO_3$ não se decompõe rapidamente dessa maneira, mesmo com forte aquecimento. Entretanto, misturando dióxido de manganês preto (MnO_2) com $KClO_3$ antes do aquecimento ocasiona a ocorrência de reação muito mais rapidamente. MnO_2 pode ser recuperado dessa reação em grande parte sem alterações, e assim o processo químico total ainda é claramente o mesmo. Portanto, MnO_2 atua como um catalisador para a decomposição de $KClO_3$.

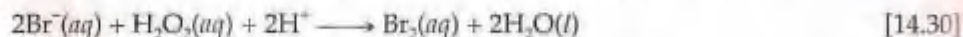
Muita pesquisa química industrial é voltada para a busca de novos e mais eficientes catalisadores para reações de importância comercial. Esforços extensivos de pesquisa também são voltados para encontrar meios de inibir ou remover determinados catalisadores que promovem reações indesejáveis, como as que corroem metais, atuam nos corpos e causam queda dos dentes.

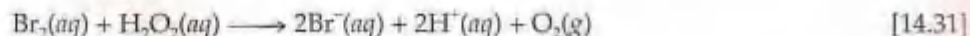
Catálise homogênea

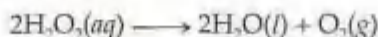
Um catalisador presente na mesma fase que as moléculas reagentes é um **catalisador homogêneo**. Existem exemplos em abundância tanto em solução quanto na fase gasosa. Considere, por exemplo, a decomposição da solução aquosa de peróxido de hidrogênio, $H_2O_2(aq)$, em água e oxigênio:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \quad [14.29]$$

Na ausência de um catalisador, essa reação ocorre de maneira extremamente lenta. Muitas substâncias diferentes são capazes de catalisar a reação, incluindo o íon brometo, $Br^-(aq)$, como mostrado na Figura 14.19(a). O íon brometo reage com o peróxido de hidrogênio em soluções ácidas, formando bromo aquoso e água:

$$2Br^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2H^+ \longrightarrow Br_2(aq) + 2H_2O(l) \quad [14.30]$$

A cor marrom observada na Figura 14.19(b) indica a formação de $Br_2(aq)$. Se essa fosse a reação completa, o íon brometo não seria um catalisador porque ele sofre mudança química durante a reação. Entretanto, o peróxido de hidrogênio também reage com $Br_2(aq)$ gerado na Equação 14.30:

$$Br_2(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow 2Br^-(aq) + 2H^+(aq) + O_2(g) \quad [14.31]$$

O borbulhamento evidente na Figura 14.19(b) deve-se à formação de $O_2(g)$. A soma das equações 14.30 e 14.31 é exatamente a Equação 14.29:

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

FILME
Catálise

Quando H_2O_2 se decompõe completamente, ficamos com uma solução incolor de $Br^-(aq)$, como visto na Figura 14.19(c). O íon brometo, conseqüentemente, é de fato um catalisador da reação porque acelera a reação total sem ele

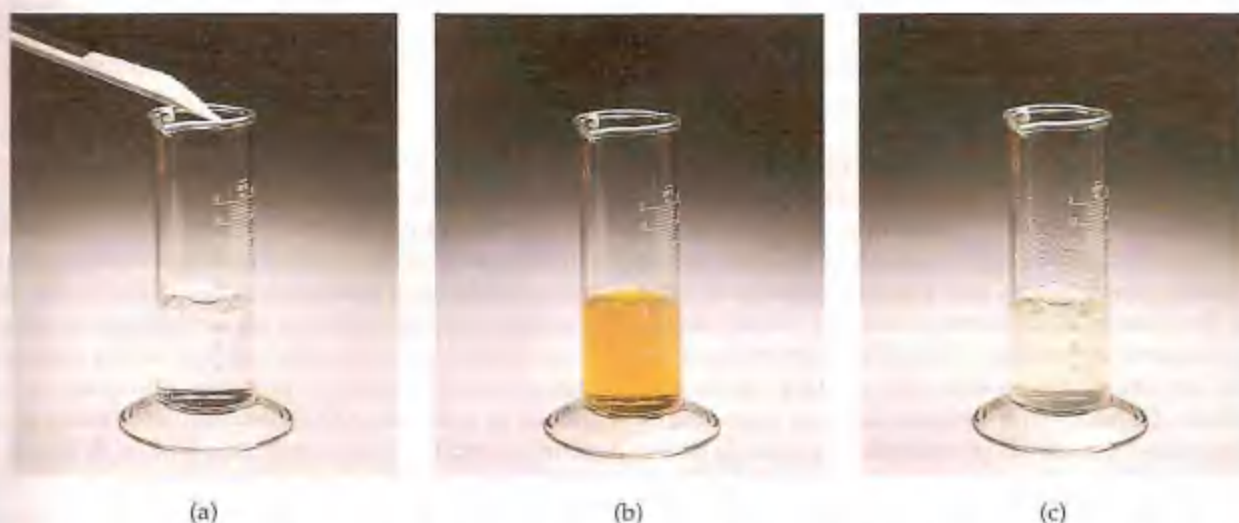



Figura 14.19 (a) Na ausência de um catalisador, $H_2O_2(aq)$ decompõe-se muito lentamente. (b) Logo após a adição de uma pequena quantidade de $NaBr(aq)$ ao $H_2O_2(aq)$, a solução torna-se marrom devido ao Br_2 gerado (Equação 14.30). O aparecimento de Br_2 leva à rápida evolução de $O_2(g)$, de acordo com a Equação 14.31. (c) Depois que todo o H_2O_2 se decompôs, obtém-se uma solução incolor de $NaBr(aq)$. Assim, NaBr catalisou a reação mesmo não tendo sido consumido durante o processo.

próprio sofrer qualquer variação líquida. Em contraste, Br_2 é intermediário porque é formado primeiro (Equação 14.30) e, a seguir, consumido (Equação 14.31).

Com base na equação de Arrhenius (Equação 14.19), a constante de velocidade (k) é determinada pela energia de ativação (E_a) e o fator de freqüência (A). Um catalisador pode afetar a velocidade de reação alterando o valor de E_a ou A.

O efeito catalítico mais dramático vem da redução de E_a. Como regra geral, *um catalisador abaixa a energia de ativação total de certa reação química.*

Um catalisador geralmente diminui a energia de ativação total de uma reação fornecendo um mecanismo completamente diferente para a reação. Os exemplos fornecidos anteriormente envolvem reação cíclica reversível do catalisador com os reagentes. Na decomposição do peróxido de hidrogênio, por exemplo, ocorrem duas reações sucessivas de H_2O_2, com brometo e bromo. Uma vez que essas reações juntas servem como um caminho catalítico para a decomposição de peróxido de hidrogênio, *ambas* devem ter energias de ativação significativamente mais baixas que a decomposição não-catalisada, como mostrado esquematicamente na Figura 14.20.

Catálise heterogênea

Um **catalisador heterogêneo** existe em fase diferente das moléculas do reagente, geralmente como um sólido em contato com os reagentes na fase gasosa ou com os reagentes em solução líquida. Muitas reações industrialmente importantes são catalisadas pelas superfícies dos sólidos. Por exemplo, as moléculas de hidrocarbonetos são rearranjadas para formar gasolina com a ajuda dos chamados catalisadores de 'craqueamento' (veja o quadro

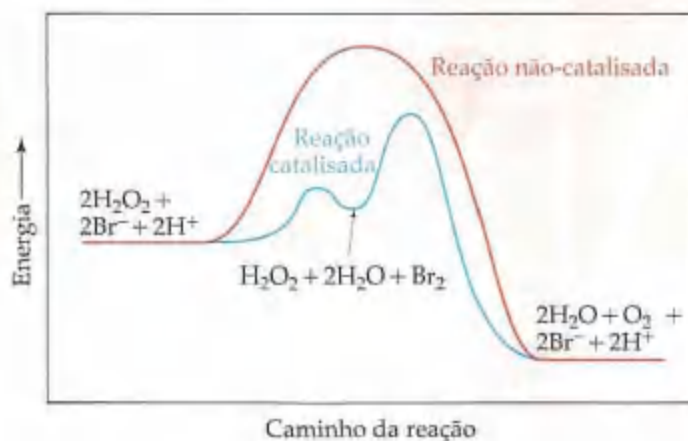



Figura 14.20 Perfil de energia para a decomposição não-catalisada de peróxido de hidrogênio e para a reação catalisada por Br^-. A reação catalisada envolve duas etapas sucessivas, cada uma das quais tem menor energia de ativação que a reação não-catalisada. Observe que as energias dos reagentes e dos produtos não são mudadas pelo catalisador.

"A química no trabalho", na Seção 25.3). Os catalisadores heterogêneos geralmente são compostos de metais ou óxidos metálicos. Como a reação catalisada ocorre na superfície, métodos especiais são normalmente usados para preparar os catalisadores de modo que eles tenham áreas superficiais grandes.

A etapa inicial na catálise heterogênea normalmente é a **adsorção** dos reagentes. A *adsorção* refere-se às ligações das moléculas à superfície, enquanto *absorção* se refere à passagem de moléculas para o interior de outra substância. (Seção 13.6) A adsorção ocorre porque os átomos ou íons na superfície de um sólido são extremamente reativos. Diferentemente de suas contrapartes no interior da substância, eles têm necessidades de valência não preenchidas. As capacidades de ligação não utilizadas dos átomos ou dos íons podem ser usadas nas ligações moleculares da superfície da fase gasosa ou da solução na superfície do sólido. Na prática, nem todos os átomos ou íons da superfície são reativos; várias impurezas podem ser adsorvidas na superfície e estas podem ocupar muitos sítios de reação em potencial e bloquear reações adicionais. Os locais onde as moléculas que estão reagindo podem vir a ser adsorvidas são chamados **sítios ativos**. O número de sítios ativos por quantidade unitária de catalisador depende da natureza do catalisador, de seu método de preparação e de seu tratamento antes do uso.

A reação do gás hidrogênio com o gás etileno para formar gás etano fornece um exemplo de catálise heterogênea:

$$\underset{\text{Etileno}}{C_2H_4(g)} + H_2(g) \longrightarrow \underset{\text{Etano}}{C_2H_6(g)} \qquad \Delta H^\circ = -137 \text{ kJ/mol} \qquad [14.32]$$

Mesmo essa sendo reação exotérmica, ela ocorre muito lentamente na ausência de um catalisador. Entretanto, na presença de um metal finamente dividido, como níquel, paládio ou platina, a reação ocorre muito mais facilmente à temperatura ambiente. O mecanismo pelo qual a reação ocorre está esquematizado na Figura 14.21. Tanto o etileno como o hidrogênio são adsorvidos nos sítios ativos na superfície metálica (Figura 14.21(a)). Com a adsorção a ligação H — H do H_2 quebra-se, produzindo dois átomos de H ligados à superfície metálica, como mostrado na Figura 14.21(b). Os átomos de hidrogênio estão relativamente livres para movimentar-se sobre a superfície. Quando um hidrogênio encontra uma molécula de etileno adsorvida, ele pode formar uma ligação σ com um dos átomos de carbono, efetivamente destruindo a ligação π C — C e produzindo um *grupo etila* (C_2H_5) ligado à superfície

Figura 14.21 Mecanismo para a reação do etileno com o hidrogênio em uma superfície catalítica. (a) O hidrogênio e o etileno são adsorvidos na superfície metálica. (b) A ligação H — H é quebrada para fornecer átomos de hidrogênio adsorvidos. (c) Estes migram para o etileno adsorvido e ligam-se aos átomos de carbono. (d) À medida que as ligações C — H são formadas, a adsorção da molécula à superfície metálica é diminuída e o etano é liberado.

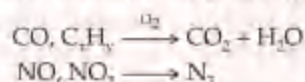
via uma ligação σ metal–carbono [Figura 14.21(c)]. Essa ligação σ é relativamente fraca, de tal forma que quando o outro átomo de carbono encontra um átomo de hidrogênio, uma sexta ligação σ C — H é rapidamente formada e uma molécula de etano é liberada da superfície metálica (Figura 14.21(d)). O sítio ativo está pronto para adsorver outra molécula de etileno e começar o ciclo novamente.

Podemos entender o papel do catalisador nesse processo considerando as entalpias de ligação envolvidas. (Seção 8.8) No curso da reação, a ligação σ H — H e a ligação π C — C devem ser quebradas; para quebrá-las é necessário fornecer energia, que podemos comparar à energia de ativação da reação. A formação das novas ligações σ C — H *libera* uma quantidade de energia ainda maior, fazendo com que a reação seja exotérmica. Quando H_2 e C_2H_4 estão ligados à superfície do catalisador, necessita-se de menos energia para quebrar as ligações, diminuindo a energia de ativação da reação.

A química no trabalho Conversores catalíticos

A catálise heterogênea tem papel fundamental na luta contra a poluição do ar urbano. Dois componentes da exaustão dos automóveis que ajudam a formar fumaça fotoquímica são os óxidos de nitrogênio e os hidrocarbonetos de vários tipos que não foram queimados (Seção 18.4). Além disso, a exaustão dos automóveis pode conter quantidades consideráveis de monóxido de carbono. Mesmo com a mais cuidadosa atenção no projeto do motor, é impossível sob condições normais de direção reduzir a quantidade desses poluentes em um nível aceitável nos gases da exaustão. É, portanto, necessário removê-los da exaustão antes que sejam soltos no ar. Essa remoção é efetuada no *conversor catalítico*.

O conversor catalítico, que é parte do sistema de exaustão, deve realizar duas funções distintas: (1) oxidação de CO e dos hidrocarbonetos (C_xH_y) não queimados a dióxido de carbono e água, e (2) reduzir os óxidos de nitrogênio a gás nitrogênio:

$$CO, C_xH_y \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O$$
$$NO, NO_2 \longrightarrow N_2$$

Essas duas funções necessitam de dois catalisadores diferentes, logo o desenvolvimento de um sistema catalítico eficiente é um desafio difícil. Os catalisadores devem ser eficientes em uma faixa grande de temperaturas de funcionamento. Eles devem continuar a ser ativos independentemente do fato de vários componentes da exaustão poderem bloquear os sítios ativos do catalisador. Eles devem ser suficientemente robustos para resistir à turbulência do gás e aos choques mecânicos de dirigir sob várias condições por milhares de quilômetros.

Os catalisadores que promovem a combustão de CO e dos hidrocarbonetos são, em geral, óxidos de metais de transição e metais nobres como a platina. Uma mistura de *dois óxidos metálicos diferentes, CuO e Cr_2O_3, por exemplo*, pode ser usada. Esses materiais são apoiados em uma estrutura (Figura 14.22) que permite o melhor contato possível entre os gases expelidos e a superfície do catalisador. Estruturas em pérolas ou alveolares feitas de alumina (Al_2O_3) e impregnadas com o catalisador podem ser empregadas. Tais catalisadores funcionam primeiro absorvendo gás hidrogênio, também presente no gás expelido. Essa adsorção enfraquece a ligação O — O em O_2, de tal forma que os átomos de oxigênio fiquem disponíveis para a reação com CO adsorvido para formar CO_2. A oxidação dos hidrocarbonetos provavelmente acontece de maneira similar, com os hidrocarbonetos sendo adsorvidos primeiro pela quebra de uma ligação C — H.

O catalisador mais eficiente para a redução de NO para produzir N_2 e O_2 são os óxidos de metais de transição e metais nobres, os mesmos tipos de materiais que catalisam a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos. Entretanto, os catalisadores mais eficientes em uma reação são, em geral, muito menos eficientes em outras. É, portanto, necessário ter dois componentes catalíticos diferentes.

Os conversores catalíticos são notavelmente catalisadores heterogêneos eficientes. Os gases da exaustão dos automóveis estão em contato com o catalisador por apenas 100 a 400 ms. Nesse período muito curto de tempo, 96% dos hidrocarbonetos e de CO são convertidos a CO_2 e H_2O, e a emissão de óxidos de nitrogênio é reduzida em 76%.

Existem custos e benefícios associados ao uso de conversores catalíticos. Alguns dos metais usados nos conversores são muito caros. Os conversores catalíticos atualmente respondem por aproximadamente 35% da platina, 65% do paládio e 95% do ródio usados anualmente. Esses metais, provenientes principalmente da Rússia e da África do Sul, são muito mais caros que o ouro.

Figura 14.22 Um conversor catalítico de aço inoxidável usado nos automóveis. O conversor contém os catalisadores que promovem a conversão dos gases expelidos em CO_2, H_2O e N_2.

Figura 14.23 Fígado de boi triturado faz com que o peróxido de hidrogênio decomponha-se em água e oxigênio. A decomposição é catalisada pela enzima *catalase*. Triturar o fígado abre as células, de tal forma que a reação ocorra mais rapidamente. A espuma deve-se ao desprendimento de gás oxigênio da mistura de reação.

Figura 14.24 Modelo de chave e fechadura para a ação da enzima. O substrato correto é reconhecido por sua habilidade de se encaixar ao sítio ativo da enzima, formando o complexo substrato–enzima. Depois que a reação do substrato está completa, os produtos separam-se da enzima.

Enzimas

Muitos dos exemplos mais interessantes e importantes de catálise envolvem reações nos seres vivos. O corpo humano é caracterizado por um sistema extremamente complexo de reações químicas inter-relacionadas. Todas essas reações devem ocorrer a velocidades cuidadosamente controladas para que a vida seja mantida. Um grande número de catalisadores maravilhosamente eficientes, conhecidos como **enzimas**, é necessário para que muitas delas ocorram a velocidades apropriadas. Muitas enzimas são moléculas grandes de proteínas com massas moleculares variando entre 10 mil e aproximadamente 1 milhão *u*. Elas são muito seletivas nas reações que catalisam e algumas são absolutamente específicas, atuando somente para uma substância em uma única reação. A decomposição de peróxido de hidrogênio, por exemplo, é um importante processo biológico. Como o peróxido de hidrogênio é fortemente oxidante, pode ser fisiologicamente perigoso. Por essa razão, o sangue e os fígados dos mamíferos contêm uma enzima, *catalase*, que catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (Equação 14.29). A Figura 14.23 mostra a aceleração dramática dessa reação química pela catalase do fígado bovino.

Apesar de uma enzima ser uma molécula grande, a reação é catalisada em uma posição muito específica da enzima, chamada sítio ativo. As substâncias que sofrem reação nesse sítio são chamadas **substratos**. Uma explicação simples para a especificidade das enzimas é fornecida pelo **modelo de chave e fechadura**, ilustrado na Figura 14.24. O substrato é representado como encaixando nitidamente em um local específico na enzima (sítio ativo), de modo muito semelhante a uma chave específica encaixando na fechadura. O sítio ativo é criado pela formação de espiral e dobramento da molécula longa da proteína para formar um espaço, algumas vezes como uma bolsa, na qual a molécula do substrato encaixa. A Figura 14.25 mostra um modelo da enzima *lisoenzima* com e sem uma molécula de substrato ligada.

(a)

(b)

Figura 14.25 (a) Modelo molecular da enzima *lisoenzima*. Observe a fenda característica, onde está localizado o sítio ativo. (b) A lisoenzima com uma molécula de substrato ligada.

A combinação de enzima e substrato é chamada *complexo enzima–substrato*. Apesar de a Figura 14.24 mostrar tanto o sítio ativo como seu substrato complementar como formas rígidas, existe geralmente uma quantidade razoável de flexibilidade no sítio ativo. Assim, o sítio ativo pode variar sua forma à medida que se liga ao substrato. A ligação entre o substrato e o sítio ativo envolve forças intermoleculares como atrações dipolo–dipolo, ligações de hidrogênio e forças de dispersão de London.

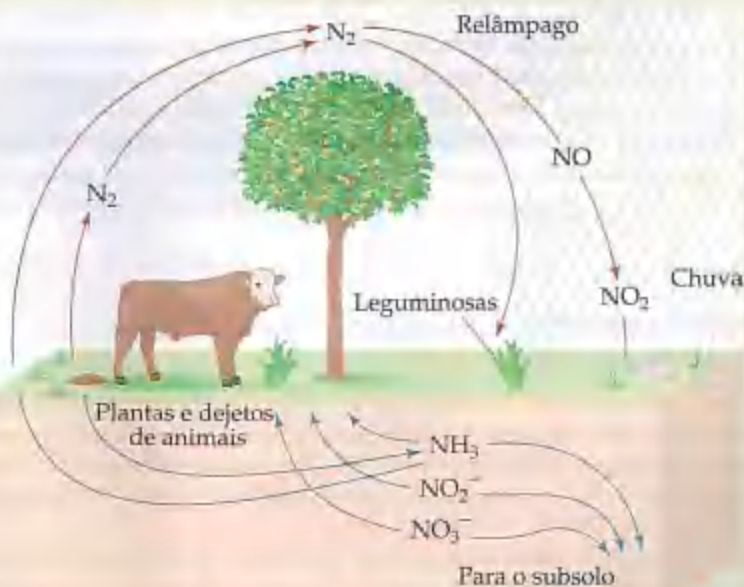
À proporção que as moléculas do substrato entram no sítio ativo, elas são de alguma forma ativadas, de forma que sejam suscetíveis a reações extremamente rápidas. Essa ativação pode resultar de retirada ou doação de densidade eletrônica em uma ligação específica pela enzima. Além disso, no processo de se encaixar no sítio ativo, a molécula do substrato pode ser distorcida e, em seguida, se tornar mais reativa. Depois que a reação ocorre, os produtos saem, permitindo que outras moléculas de substrato entrem.

A química e a vida — A fixação de nitrogênio e a nitrogenase

O nitrogênio é um dos elementos mais essenciais aos organismos vivos. Ele é encontrado em muitos compostos fundamentais para a vida, incluindo as proteínas, os ácidos nucleicos, as vitaminas e os hormônios. As plantas usam compostos contendo nitrogênio muito simples, especialmente NH_3, NH_4^+ e NO_3^-, como materiais de partida a partir dos quais compostos complexos e biologicamente necessários são formados. Os animais são incapazes de sintetizar os compostos complexos de nitrogênio de que necessitam a partir de substâncias simples usadas pelas plantas. Em vez disso, contam com precursores mais complicados presentes nos alimentos ricos em proteínas e vitaminas.

O nitrogênio é continuamente reciclado pela arena biológica de várias formas, como mostrado no ciclo de nitrogênio na Figura 14.26. Por exemplo, determinados microorganismos convertem o nitrogênio em dejetos animais e plantas mortas em nitrogênio molecular, $N_2(g)$, que retorna à atmosfera. Para que a cadeia alimentar seja mantida, deve existir uma maneira de reincorporação desse N_2 atmosférico em uma forma que as plantas possam utilizar. O processo de conversão de N_2 em compostos que as plantas podem utilizar é chamado *fixação de nitrogênio*. A fixação de nitrogênio é difícil, pois N_2 é uma molécula excepcionalmente não reativa, em grande parte devido a sua ligação tripla $N{\equiv}N$ muito forte. (Seção 8.3) Algum nitrogênio fixado resulta da ação dos relâmpagos na atmosfera, e outro tanto é produzido industrialmente usando um processo que abordaremos no Capítulo 15. Entretanto, aproximadamente 60% do nitrogênio fixado é conseqüência da ação de uma enzima complexa e notável chamada *nitrogenase*. Essa enzima *não* está presente nos homens ou outros animais; mais propriamente, é encontrada em bactérias que vivem nos nódulos das raízes de determinadas plantas, como leguminosas, trevo e alfafa.

A nitrogenase converte N_2 em NH_3, um processo que, na ausência de um catalisador, tem energia de ativação muito grande. Esse processo é uma *redução* do nitrogênio – durante a reação, seu estado de oxidação é reduzido de 0 em N_2 para –3 em NH_3. O mecanismo pelo qual a nitrogenase reduz N_2 não é totalmente entendido. Do mesmo modo que muitas enzimas, inclusive a catalase, o sítio de ativo da nitrogenase contém átomos de metais de transição; tais enzimas são chamadas *metaloenzimas*. Uma vez que os metais de transição podem variar o estado de oxidação rapidamente, as metaloenzimas são especialmente úteis para realizar transformações nas quais os substratos são oxidados ou reduzidos.

Figura 14.26 Figura simplificada do ciclo do nitrogênio. Os compostos de nitrogênio no solo são espécies solúveis em água, como NH_3, NO_2^- e NO_3^-, que podem ser levados do solo pela água do subsolo. Esses compostos de nitrogênio são convertidos em biomoléculas pelas plantas e são incorporados aos animais que as comem. Os dejetos dos animais e de plantas e animais mortos são atacados por determinadas bactérias que liberam N_2 para a atmosfera. N_2 atmosférico é fixado no solo principalmente pela ação de determinadas plantas que contêm enzima nitrogenase, conseqüentemente completando o ciclo.

Sabe-se por aproximadamente 20 anos que uma parte da nitrogenase contém átomos de ferro e molibdênio. Acredita-se que essa parte, chamada *co-fator FeMo*, sirva como sítio ativo da enzima. O co-fator FeMo da nitrogenase é um aglomerado (*cluster*) surpreendente de sete átomos de Fe e um átomo de Mo, todos unidos por átomos de enxofre (Figura 14.27). A pesquisa atual sobre a nitrogenase está explorando a possibilidade de que a molécula de N_2 possa entrar na 'bolsa' dentro do co-fator FeMo, no ponto onde começa a transformação do nitrogênio em amônia.

É um dos segredos da vida que bactérias simples possam conter complexos maravilhosos e enzimas de vital importância como a nitrogenase. Por causa dessa enzima, o nitrogênio é continuamente reciclado entre seu papel comparativamente inerte na atmosfera e seu papel crítico nos seres vivos; sem ele, a vida como conhecemos não existiria na Terra.

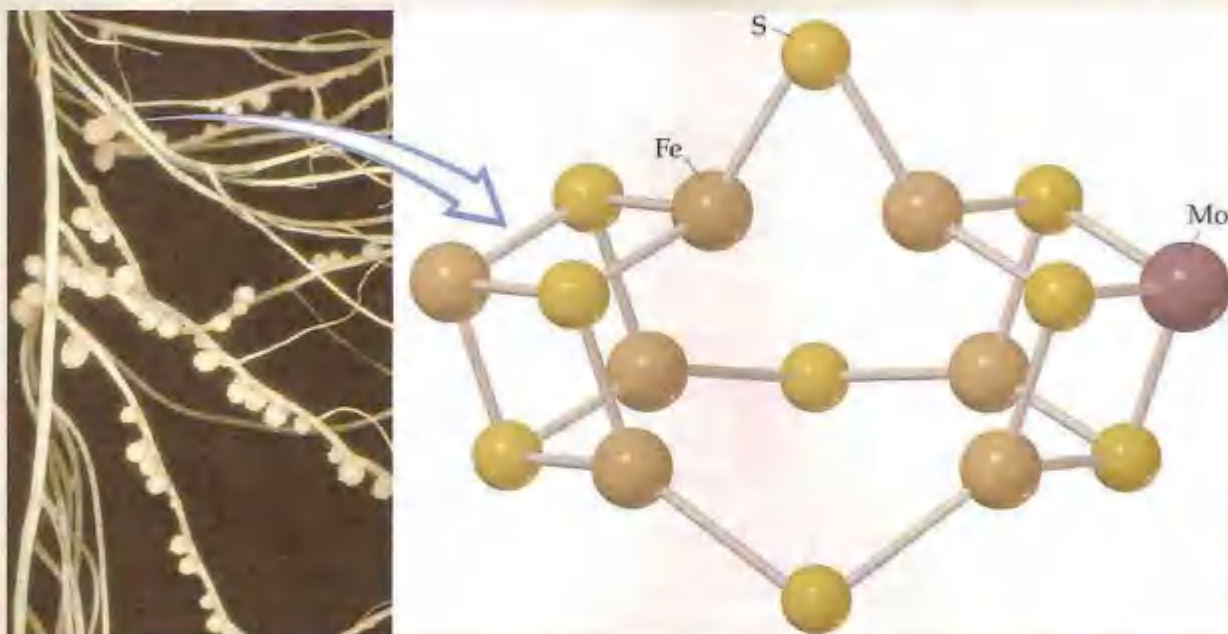



Figura 14.27 Representação do co-fator FeMo da nitrogenase, como determinada por cristalografia de raios X. A nitrogenase é encontrada nos nódulos nas raízes de certas plantas, como nas raízes do trevo branco mostrado à esquerda. O co-fator, que se acredita ser o sítio ativo da enzima, contém sete átomos de Fe e um átomo de Mo, unidos pelos átomos de enxofre. As moléculas do lado de fora do co-fator ligam-se ao resto da proteína.

A atividade de uma enzima é destruída se alguma molécula na solução é capaz de ligar-se fortemente ao sítio ativo e bloquear a entrada do substrato. Tais substâncias são chamadas *inibidoras de enzima*. Acredita-se que os venenos que atuam no sistema nervoso e os íons metálicos tóxicos, como chumbo e mercúrio, atuem, dessa forma, para inibir atividades enzimáticas. Alguns outros venenos atuam atacando outros lugares da enzima, assim distorcendo o sítio ativo de tal forma que o substrato não mais se encaixe.

As enzimas são bem mais eficientes que os catalisadores não-biológicos comuns. O número de ocorrências individuais de reações catalisadas ocorrendo em um sítio ativo específico, chamado *número de rotações*, é normalmente na faixa de 10^3 a 10^7 por segundo. Tais números de rotações grandes correspondem a energias de ativação muito baixas.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O ácido fórmico (HCOOH) decompõe-se na fase gasosa a temperaturas elevadas como a seguir:

$$HCOOH(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

A reação de decomposição é determinada como sendo de primeira ordem. Um gráfico da pressão parcial de HCOOH *versus* tempo para a decomposição a 838 K é mostrado como a curva vermelha na Figura 14.28. Quando uma pequena quantidade de ZnO sólido é adicionada à câmara de reação, a pressão parcial do ácido *versus* tempo varia como mostrado pela curva azul na Figura 14.28.

(a) Estime a meia-vida e a constante de velocidade de primeira ordem para a decomposição do ácido fórmico.

(b) O que você pode concluir a partir do efeito da adição de ZnO na decomposição do ácido fórmico?

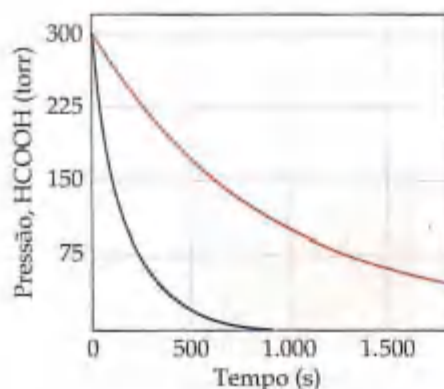



Figura 14.28 Variação na pressão de $HCOOH(g)$ como função do tempo a 838 K. A linha vermelha corresponde à decomposição quando apenas HCOOH gasoso está presente. A linha azul corresponde à decomposição na presença de $ZnO(s)$ adicionado.

(c) O progresso da reação foi seguido medindo-se a pressão de vapor do ácido fórmico em determinados tempos. Suponha que, em vez disso, tivéssemos feito um gráfico da concentração do ácido fórmico em unidade de mol/L. Que efeito isso teria no valor calculado de k?

(d) A pressão do vapor de ácido fórmico no início da reação é $3{,}00 \times 10^2$ torr. Supondo a temperatura constante e o comportamento de gás ideal, qual é a pressão no sistema no final da reação? Se o volume da câmara de reação é 436 cm^3, qual quantidade de matéria de gás ocupa a câmara de reação ao final da reação?

(e) O calor-padrão de formação do vapor de ácido fórmico é $\Delta H_f^\circ = -378{,}6$ kJ/mol. Calcule ΔH° para a reação como um todo. Supondo que a energia de ativação (E_a) para a reação é 184 kJ/mol, esboce um perfil energético aproximado para a reação e rotule E_a, ΔH° e o estado de transição.

Solução **(a)** A pressão inicial de HCOOH é $3{,}00 \times 10^2$ torr. No gráfico passamos do nível no qual a pressão parcial de HCOOH é 150 torr, metade do valor inicial. Isso corresponde a um tempo de aproximadamente $6{,}60 \times 10^2$ s, que é, portanto, a meia-vida. A constante de velocidade de primeira ordem é dada pela Equação 14.15: $k = 0{,}693/t_{1/2} = 0{,}693/660 \text{ s} = 1{,}05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

(b) A reação prossegue muito mais rapidamente na presença de ZnO sólido, assim a superfície do óxido deve atuar como um catalisador para a decomposição do ácido. Esse é um exemplo de catálise heterogênea.

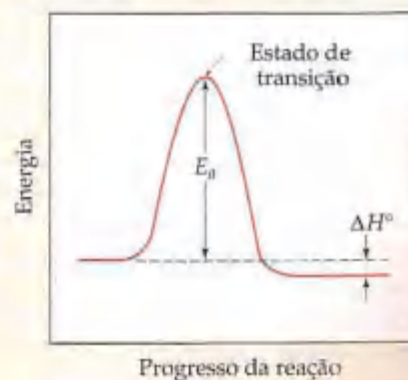
(c) Se tivéssemos colocado em um gráfico a concentração de ácido fórmico em unidade de mol por litro, ainda teríamos determinado que a meia-vida para a decomposição seria igual a 660 segundos, bem como teríamos achado o mesmo valor para k. Como a unidade para k é s^{-1}, o valor para k é independente da unidade usada para a concentração.

(d) De acordo com a estequiometria da reação, formam-se dois mols do produto para cada mol do reagente. Quando a reação se completa, conseqüentemente, a pressão será 600 torr, exatamente duas vezes a pressão inicial, supondo o comportamento ideal (Seção 10.6). (Uma vez que estamos trabalhando a uma temperatura bastante alta e a uma pressão de gás razoavelmente baixa, é considerável supor um comportamento ideal.) A quantidade de matéria de gás presente pode ser calculada usando a equação de gás ideal (Seção 10.4):

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(600/760)\text{ atm }(0{,}436\text{ L})}{(0{,}0821\text{ L atm/mol K})(838\text{ K})} = 5{,}00 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

(e) Primeiro calculamos a variação total na energia, ΔH° (Seção 5.7 e Apêndice C), como em:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) + \Delta H_f^\circ(H_2(g)) - \Delta H_f^\circ(HCOOH(g))$$
$$= -393{,}5\text{ kJ/mol} + 0 - (-378{,}6\text{ kJ/mol})$$
$$= -14{,}9\text{ kJ/mol}$$

A partir desse valor e do valor dado para E_a, podemos desenhar um perfil de energia aproximado para a reação, em analogia à Figura 14.15.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 14.1 Neste capítulo exploramos a **cinética química**, a área da química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que as afetam, a saber, concentração, temperatura e catalisadores.

Seção 14.2 As velocidades de reação são geralmente expressas como variações na concentração por unidade de tempo: normalmente, para reações em solução, as velocidades são dadas em unidade de concentração em quantidade de matéria por segundo (mol L^{-1} s^{-1}). Para a maioria das reações, um gráfico de concentração em quantidade de matéria *versus* tempo mostra que a velocidade diminui à medida que a reação prossegue. A **velocidade instantânea** é a inclinação de uma linha tangente à curva de concentração *versus* tempo em tempo específico. As velocidades podem ser escritas em termos de surgimento de produtos ou desaparecimento de reagentes; a estequiometria da reação determina a relação entre as velocidades de surgimento e desaparecimento. A espectroscopia é uma técnica que pode ser usada para monitorar o curso de uma reação. De acordo com a **lei de Beer**, a absorção de radiação eletromagnética por uma substância em um comprimento de onda específico é diretamente proporcional a sua concentração.

Seção 14.3 A relação quantitativa entre a velocidade e a concentração é expressa por uma **lei de velocidade**, que geralmente tem a seguinte forma:

Velocidade = k[reagente 1]^m[reagente 2]^n...

A constante k na lei de velocidade é chamada **constante de velocidade**; os expoentes m, n, e assim por diante são chamados **ordens de reação** para os reagentes. A soma das ordens de reação fornece a **ordem de reação total**. As ordens de reação devem ser determinadas experimentalmente. A unidade da constante de velocidade depende da ordem de reação total. Para uma reação na qual a ordem de reação total é 1, k tem a unidade s^{-1}; para uma na qual a ordem de reação é 2, k tem a unidade mol^{-1} L s^{-1}.

Seção 14.4 As leis de velocidade podem ser usadas para determinar as concentrações dos reagentes e produtos a qualquer momento durante uma reação. Em uma **reação de primeira ordem** a velocidade é proporcional à concentração de um único reagente elevado à primeira potência: velocidade = k[A]. Em tais casos $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$, onde $[A]_t$ é a concentração do reagente A no tempo t, k é a constante de velocidade e $[A]_0$ é a concentração inicial de A. Assim, para uma reação de primeira ordem, um gráfico de ln[A] *versus* tempo produz uma reta com inclinação $-k$.

Uma **reação de segunda ordem** é uma reação para a qual a ordem de reação total é 2. Se uma lei de velocidade de segunda ordem depende da concentração de apenas um reagente, a velocidade = $k[A]^2$ e a dependência do tempo é dada pela seguinte relação: $1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$. Nesse caso o gráfico de $1/[A]_t$ *versus* tempo fornece uma reta.

A **meia-vida** de uma reação, $t_{1/2}$, é o tempo necessário para a concentração de um reagente cair para a metade de seu valor inicial. Para uma reação de primeira ordem, a meia-vida depende apenas da constante de velocidade e não da concentração inicial: $t_{1/2} = 0{,}693/k$. A meia-vida de uma reação de segunda ordem depende tanto da constante de velocidade quanto da concentração inicial de A: $t_{1/2} = 1/k[A]_0$.

Seção 14.5 O **modelo de colisão**, que supõe que as reações ocorram como um resultado de colisões entre moléculas, ajuda a explicar por que as magnitudes das constantes de velocidade aumentam com o aumento da temperatura. Quanto maior a energia cinética das moléculas que estão colidindo, maior a energia de colisão. A energia mínima necessária para uma reação ocorrer é chamada **energia de ativação**, E_a. Uma colisão com energia igual ou maior que E_a pode fazer com que os átomos das moléculas que estão colidindo atinjam o **complexo ativado** (ou **estado de transição**), que é o arranjo de mais alta energia no caminho dos reagentes até os produtos. Mesmo se uma colisão tem energia suficiente, ela pode não levar a uma reação; os reagentes devem também estar corretamente orientados uns em relação aos outros para que a colisão seja efetiva.

Como a energia cinética das moléculas depende da temperatura, a constante de velocidade de uma reação é muito dependente da temperatura. A relação entre k e a temperatura é dada pela **equação de Arrhenius**: $k = Ae^{-E_a/RT}$. O termo A é chamado **fator de freqüência**; ele relaciona o número de colisões que estão favoravelmente orientadas para a reação. A equação de Arrhenius é freqüentemente usada na forma logarítmica: $\ln k = \ln A - E_a/RT$. Assim um gráfico de ln k versus $1/T$ produz uma reta com inclinação $-E_a/R$.

Seção 14.6 Um **mecanismo de reação** detalha as etapas individuais que ocorrem no curso de uma reação. Cada uma dessas etapas, chamadas **etapas elementares**, tem uma lei de velocidade muito bem definida que depende do número de moléculas (a **molecularidade** da etapa. As etapas elementares são definidas como **unimolecular**, **bimolecular** ou **termolecular**, dependendo se estão envolvidas uma, duas ou três moléculas reagentes, respectivamente. As etapas elementares termoleculares são muito raras. As etapas unimolecular, bimolecular e termolecular seguem as leis de velocidade que são de primeira ordem no todo, segunda ordem no todo ou terceira ordem no todo, respectivamente. Uma etapa elementar pode produzir um **intermediário**, um produto que é consumido em uma etapa elementar posterior e, conseqüentemente, não aparece na estequiometria total da reação.

Se um mecanismo tem várias etapas elementares, a velocidade total é determinada pela etapa elementar mais lenta, chamada **etapa determinante da velocidade**. Uma etapa elementar rápida que segue a etapa determinante da velocidade não terá efeito na lei de velocidade de reação. Uma etapa rápida que precede a etapa determinante da velocidade geralmente cria um equilíbrio que envolve um intermediário. Para um mecanismo ser válido, a lei de velocidade prevista para o mecanismo deve ser a mesma que a observada experimentalmente.

Seção 14.7 Um **catalisador** é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ele próprio sofrer variação química. Ele fornece assim um mecanismo diferente para a reação, que tem uma energia de ativação mais baixa. Um **catalisador homogêneo** é o que está na mesma fase que os reagentes. Um **catalisador heterogêneo** tem fase diferente dos reagentes. Metais finamente divididos são usados em geral como catalisadores heterogêneos para reações em solução ou em fase gasosa. As moléculas que estão reagindo podem se ligar ou sofrem **adsorção** na superfície do catalisador. Os sítios no catalisador onde a reação ocorre são chamados **sítios ativos**. A adsorção de um reagente em um sítio ativo faz com que as ligações se quebrem mais facilmente, diminuindo a energia de ativação. A catálise em organismos vivos é atingida por **enzimas**, moléculas grandes de proteína que em geral catalisam uma reação muito específica. As moléculas de reagentes específicas envolvidas em uma reação enzimática são chamadas **substratos**. No **modelo de chave e fechadura** para a catálise enzimática, as moléculas do substrato ligam-se muito especificamente ao sítio ativo da enzima, após o que elas podem sofrer reação.

Exercícios

Velocidades de reação

14.1 **(a)** Qual o significado do termo *velocidade de reação*? **(b)** Dê três fatores que afetam a velocidade de uma reação química. **(c)** Qual a informação necessária para relacionar o desaparecimento dos reagentes na velocidade de aparecimento dos produtos?

14.2 **(a)** Qual é a unidade geralmente usada para expressar as velocidades de reações que ocorrem em solução? **(b)** A partir de sua experiência cotidiana, dê dois exemplos dos efeitos da temperatura nas velocidades de reações. **(c)** Qual é a diferença entre velocidade média e velocidade instantânea?

14.3 Considere a seguinte reação hipotética em solução aquosa: $A(aq) \longrightarrow B(aq)$. Um frasco é carregado com 0,065 mol de A em um volume total de 100,0 mL. Os seguintes dados são coletados:

Tempo (min)	0	10	20	30	40
Quantidade de matéria de A	0,065	0,051	0,042	0,036	0,031

(a) Calcule a quantidade de matéria de B em cada tempo na tabela, supondo que não existem moléculas de B quando o tempo for zero. **(b)** Calcule a velocidade média de desaparecimento de A para cada intervalo de 10 min, em unidade de mol L^{-1} s^{-1}. **(c)** Entre $t = 10$ min e $t = 30$ min, qual é a velocidade média de aparecimento de B em unidade de mol L^{-1} s^{-1}? Suponha que o volume da solução seja constante.

14.4 Um frasco é carregado com 0,100 mol de A e deixado reagir para formar B de acordo com a reação hipotética na fase gasosa $A(g) \longrightarrow B(g)$. Os seguintes dados foram coletados:

Tempo (s)	0	40	80	120	160
Quantidade de matéria de A	0,100	0,067	0,045	0,030	0,020

(a) Calcule a quantidade de matéria de B em cada tempo na tabela. **(b)** Calcule a velocidade média de desaparecimento de A para cada intervalo de 40 s, em unidade de mol/s. **(c)** Qual a informação adicional necessária para calcular a velocidade em unidade de concentração por segundo?

14.5 A isomerização da isonitrila de metila (CH_3NC) à acetonitrila (CH_3CN) foi estudada na fase gasosa a 215 °C, e os seguintes dados foram obtidos:

Tempo (s)	$[CH_3NC]$ (mol/L)
0	0,0165
2.000	0,0110
5.000	0,00591
8.000	0,00314
12.000	0,00137
15.000	0,00074

Calcule a velocidade média da reação, em mol L^{-1} s^{-1}, para o intervalo de tempo entre cada medida.

14.6 A velocidade de desaparecimento de HCl foi medida para a seguinte reação:

$$CH_3OH(aq) + HCl(aq) \longrightarrow CH_3Cl(aq) + H_2O(l)$$

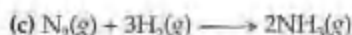
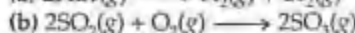
Os seguintes dados foram coletados:

Tempo (min)	[HCl] (mol/L)
0,0	1,85
54,0	1,58
107,0	1,36
215,0	1,02
430,0	0,580

Calcule a velocidade média da reação, em mol L^{-1} s^{-1}, para o intervalo de tempo entre cada medida.

14.7 Usando os dados fornecidos no Exercício 14.5, faça um gráfico de $[CH_3CN]$ *versus* tempo. Use o gráfico para determinar as velocidades instantâneas em mol L^{-1} s^{-1} a t = 5.000 e t = 8.000 s.

14.8 Usando os dados fornecidos no Exercício 14.6, faça um gráfico de [HCl] *versus* tempo. Use o gráfico para determinar as velocidades instantâneas em mol L^{-1} min^{-1} e mol L^{-1} s^{-1} a t = 75,0 e t = 250 min.

14.9 Para cada uma das seguintes reações em fase gasosa, indique como a velocidade de desaparecimento de cada reagente está relacionada à velocidade de aparecimento de cada produto:
(a) $H_2O_2(g) \longrightarrow H_2(g) + O_2(g)$
(b) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
(c) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

14.10 Para cada uma das seguintes reações na fase gasosa, escreva a expressão da velocidade em termos de aparecimento de cada produto ou desaparecimento de cada reagente:
(a) $2HBr(g) \longrightarrow H_2(g) + Br_2(g)$
(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
(c) $2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$

14.11 **(a)** Considere a combustão de $H_2(g)$: $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$. Se o hidrogênio é queimado à velocidade de 0,85 mol/s, qual é a velocidade de consumo de oxigênio? Qual é a velocidade de formação de vapor de água? **(b)** A reação $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$ é realizada em recipiente fechado. Se a pressão parcial de NO está diminuindo à velocidade de 23 torr/min, qual é a velocidade de variação da pressão total do recipiente?

14.12 **(a)** Considere a combustão do etileno, $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$. Se a concentração de C_2H_4 está diminuindo a velocidade de 0,23 mol L^{-1} s^{-1}, quais são as velocidades de variação na concentração de CO_2 e H_2O? **(b)** A velocidade de diminuição na pressão parcial de N_2H_4 em um recipiente de reação fechado da reação $N_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$ é 45 torr/h. Quais são as velocidades de variação da pressão parcial de NH_3 e da pressão total do recipiente?

Leis de velocidade

14.13 Uma reação $A + B \longrightarrow C$ obedece à seguinte lei de reação: velocidade = $k[A]^2[B]$. **(a)** Se [A] é dobrada, como variará a velocidade? A constante de velocidade variará? Justifique sua resposta. **(b)** Quais são as ordens de reação para A e B? Qual é a ordem de reação total? **(c)** Qual a unidade da constante de velocidade?

14.14 Uma reação $A + B \longrightarrow C$ obedece à seguinte lei de velocidade: velocidade = $k[B]^2$. **(a)** Se [A] é dobrado, a velocidade variará? A constante de velocidade variará? Justifique sua resposta. **(b)** Quais são as ordens de reação para A e B? Qual é a ordem total da reação? **(c)** Qual a unidade da constante de velocidade?

14.15 A decomposição de N_2O_5 em tetracloreto de carbono acontece como segue: $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$. A lei de velocidade é de primeira ordem em N_2O_5. A 64 °C a constante de velocidade é $4,82 \times 10^{-3}$ s^{-1}. **(a)** Escreva a lei de velocidade para a reação. **(b)** Qual é a velocidade de reação quando $[N_2O_5]$ = 0,0240 mol/L? **(c)** O que acontece à velocidade quando a concentração de N_2O_5 é dobrada para 0,0480 mol/L?

14.16 Considere a seguinte reação:
$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$
(a) A lei de velocidade para essa reação é de primeira ordem em H_2 e de segunda ordem em NO. Escreva a lei de velocidade. **(b)** Se a constante de velocidade para essa reação a 1.000 K é $6,0 \times 10^4$ mol^{-2} L^2 s^{-1}, qual é a velocidade de reação quando [NO] = 0,050 mol/L e $[H_2]$ = 0,010 mol/L? **(c)** Qual é a velocidade de reação a 1.000 K *quando a concentração de H_2 é 0,010 mol/L?*

14.17 Considere a seguinte reação:
$$CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$$
A lei de velocidade para essa reação é de primeira ordem em CH_3Br e de primeira ordem em OH^-. Quando $[CH_3Br]$ é $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L e $[OH^-]$ é 0,050 mol/L, a velocidade de reação é 0,0432 mol L^{-1} s^{-1}. **(a)** Qual é o valor da constante de velocidade? **(b)** Qual a unidade da constante de velocidade? **(c)** O que aconteceria à velocidade se a concentração de OH^- fosse triplicada?

14.18 A reação entre o brometo de etila (C_2H_5Br) e o íon hidróxido em álcool etílico a 330 K, $C_2H_5Br(alc) + OH^-(alc) \longrightarrow C_2H_5OH(l) + Br^-(alc)$, é de primeira ordem tanto em brometo de etila quanto em íon hidróxido. Quando $[C_2H_5Br]$ é 0,0477 mol/L e $[OH^-]$ é 0,100 mol/L, a velocidade de desaparecimento do brometo de etila é $1,7 \times 10^{-7}$ mol /L/s. **(a)** Qual é o valor da constante de velocidade? **(b)** Qual a unidade da constante de velocidade? **(c)** Como a velocidade de desaparecimento do brometo de etila variaria se a solução fosse diluída adicionando-se um volume igual de álcool etílico puro à solução?

14.19 Você determina que a lei de velocidade para uma reação $A \longrightarrow B + C$ tem a forma, velocidade = $k[A]^x$. Qual é o valor de x se **(a)** a velocidade triplica quando [A] é triplicada; **(b)** a velocidade aumenta oito vezes quando [A] é dobrada; **(c)** não existe variação na velocidade quando [A] é triplicada?

14.20 **(a)** Você e seu parceiro de laboratório estão estudando a velocidade de uma reação, $A + B \longrightarrow C$. Você faz medidas da velocidade inicial sob as seguintes condições:

1 [A] = 1,0 mol/L [B] = 1,0 mol/L
2 [A] = 2,0 mol/L [B] = 1,0 mol/L

(a) Qual concentração de reagente você usaria para o experimento 3 a fim de determinar a lei de velocidade,

supondo que ela tivesse a forma, velocidade = $k[A]^x[B]^y$? **(b)** Para uma reação de forma, A + B + C $\longrightarrow$ produtos, as seguintes observações são feitas: dobrando-se a concentração de A dobra-se a velocidade, e triplicando-se a concentração de B, não se altera a velocidade, triplicando-se a concentração de C aumenta-se a velocidade por um fator de 9. De qual fator a velocidade variará se as concentrações de A, B e C forem divididas pela metade?

14.21 O íon iodeto reage com o íon hipoclorito (o ingrediente ativo de alvejantes clorados) da seguinte forma: $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$. Essa reação rápida fornece os seguintes dados de velocidade:

$[OCl^-]$, mol/L	I^-, mol/L	Velocidade, mol L^{-1} s^{-1}
$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-4}$
$3,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-4}$
$1,5 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-4}$

(a) Escreva a lei de velocidade para essa reação. **(b)** Calcule a constante de velocidade. **(c)** Calcule a velocidade quando $[OCl^-] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e $[I^-] = 5,0 \times 10^{-4}$ mol/L.

14.22 A reação $2ClO_2(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow ClO_3^-(aq) + ClO_2^-(aq) + H_2O(l)$ foi estudada com os seguintes resultados:

Experimento	$[ClO_2]$ (mol/L)	$[OH^-]$ (mol/L)	Velocidade, mol L^{-1} s^{-1}
1	0,060	0,030	0,0248
2	0,020	0,030	0,00276
3	0,020	0,090	0,00828

(a) Determine a lei de velocidade para a reação. **(b)** Calcule a constante de velocidade. **(c)** Calcule a velocidade quando $[ClO_2] = 0,010$ mol/L e $[OH^-] = 0,015$ mol/L.

14.23 Os seguintes dados foram coletados para a velocidade de desaparecimento de NO na reação $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$:

Experimento	[NO] (mol/L)	$[O_2]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,0126	0,0125	$1,41 \times 10^{-2}$
2	0,0252	0,0250	$1,13 \times 10^{-1}$
3	0,0252	0,0125	$5,64 \times 10^{-2}$

(a) Qual é a lei de velocidade para a reação? **(b)** Qual a unidade de constante de velocidade? **(c)** Qual é o valor médio da constante de velocidade calculada a partir dos três conjuntos de dados?

14.24 Os seguintes dados foram medidos para a reação $BF_3(g) + NH_3(g) \longrightarrow F_3BNH_3(g)$:

Experimento	$[BF_3]$ (mol/L)	$[NH_3]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,250	0,250	0,2130
2	0,250	0,125	0,1065
3	0,200	0,100	0,0682
4	0,350	0,100	0,1193
5	0,175	0,100	0,0596

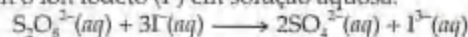
(a) Qual é a lei de velocidade para a reação? **(b)** Qual é a ordem total da reação? **(c)** Qual é o valor da constante de velocidade para a reação?

[14.25] Considere a reação na fase gasosa entre o óxido nítrico e o bromo a 273 °C: $2NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2NOBr(g)$. Os seguintes dados para a velocidade inicial de aparecimento de NOBr foram obtidos:

Experimento	[NO] (mol/L)	$[Br_2]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,10	0,20	24
2	0,25	0,20	150
3	0,10	0,50	60
4	0,35	0,50	735

(a) Determine a lei de velocidade. **(b)** Calcule o valor médio da constante de velocidade para o aparecimento de NOBr a partir dos quatro conjuntos de dados. **(c)** Como a velocidade de aparecimento de NOBr relaciona-se com a velocidade de desaparecimento de Br_2? **(d)** Qual é a velocidade de desaparecimento de Br_2 quando [NO] = 0,075 mol/L e $[Br_2]$ = 0,25 mol/L?

[14.26] Considere a reação do íon peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$) com o íon iodeto (I^-) em solução aquosa:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I^{3-}(aq)$$

A certa temperatura a velocidade de desaparecimento de $S_2O_8^{2-}$ varia com as concentrações da seguinte maneira:

Experimento	$[S_2O_8^{2-}]$ (mol/L)	$[I^-]$ (mol/L)	mol L^{-1} s^{-1}
1	0,018	0,036	$2,6 \times 10^{-6}$
2	0,027	0,036	$3,9 \times 10^{-6}$
3	0,036	0,054	$7,8 \times 10^{-6}$
4	0,050	0,072	$1,4 \times 10^{-5}$

(a) Determine a lei de velocidade para a reação. **(b)** Qual é o valor médio da constante de velocidade para o desaparecimento de $S_2O_8^{2-}$ com base nos quatro conjuntos de dados? **(c)** Como a velocidade de desaparecimento de $S_2O_8^{2-}$ relaciona-se à velocidade de desaparecimento de I^-? **(d)** Qual é a velocidade de desaparecimento de I^- quando $[S_2O_8^{2-}]$ = 0,015 mol/L e $[I^-]$ = 0,040 mol/L?

Variação da concentração com o tempo

14.27 **(a)** Defina os seguintes símbolos encontrados nas equações de velocidade: $[A]_0$, $t_{1/2}$, $[A]_t$, k **(b)** Qual a grandeza que, quando colocada em um gráfico *versus* tempo produzirá uma reta para uma reação de primeira ordem?

14.28 **(a)** Para uma reação de segunda ordem, qual a grandeza que, quando colocada em um gráfico *versus* tempo, produzirá uma reta? **(b)** Como as meias-vidas de reações de primeira e segunda ordem se diferem?

14.29 **(a)** A decomposição na fase gasosa de SO_2Cl_2, $SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$, é de primeira ordem SO_2Cl_2. A 600 K a meia-vida para esse processo é $2{,}3 \times 10^5$ s. Qual é a constante de velocidade a essa temperatura? **(b)** A 320 °C a constante de velocidade é $2{,}2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. Qual é a meia-vida a essa temperatura?

14.30 **(a)** A decomposição de H_2O_2, $H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$, é uma reação de primeira ordem. A determinada temperatura, a constante de velocidade é igual a $7{,}0 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Calcule a meia-vida a essa temperatura. **(b)** A 415 °C, $(CH_2)_2O$ decompõe-se na fase gasosa, $(CH_2)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$. Se a reação é de primeira ordem com uma meia-vida de 56,3 min a essa temperatura, calcule a constante de velocidade em s^{-1}.

14.31 Como descrito no Exercício 14.29, a decomposição do cloreto de sulfurila (SO_2Cl_2) é um processo de primeira ordem. A constante de velocidade para a decomposição a 660 K é $4{,}5 \times 10^{-2}\ s^{-1}$. **(a)** Se começamos com uma pressão inicial de 375 torr, qual é a pressão dessa substância após 65 s? **(b)** A qual tempo a pressão de SO_2Cl_2 cairá para um décimo de seu valor inicial?

14.32 A constante de velocidade de primeira ordem para a decomposição de N_2O_5, $N_2O_5(g) \longrightarrow 2NO_2(g) + O_2(g)$, a 70 °C, é $6{,}82 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Suponha que comecemos com 0,0250 mol de N_2O_5 (*g*) em um volume de 2,0 L. **(a)** Qual quantidade de matéria de N_2O_5 restará depois de 2,5 min? **(b)** Quantos minutos serão necessários para que a quantidade de N_2O_5 caia para 0,010 mol? **(c)** Qual é a meia-vida de N_2O_5 a 70 °C?

14.33 A reação

$$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

é de primeira ordem em SO_2Cl_2. Usando os seguintes dados cinéticos, determine a magnitude da constante de velocidade de primeira ordem:

Tempo (s)	Pressão de SO_2Cl_2 (atm)
0	1,00
2.500	0,947
5.000	0,895
7.500	0,848
10.000	0,803

14.34 A partir dos seguintes dados para a isomerização de primeira ordem na fase gasosa de CH_3NC a 215 °C, calcule a constante de primeira ordem e a meia-vida para a reação:

Tempo (s)	Pressão de CH_3NC (torr)
0	502
2.000	335
5.000	180
8.000	95,5
12.000	41,7
15.000	22,4

14.35 Considere os dados presentes no Exercício 14.3. **(a)** Usando os gráficos apropriados, determine se a reação é de primeira ou segunda ordem. **(b)** Qual é o valor da constante de velocidade para a reação? **(c)** Qual é a meia-vida para a reação?

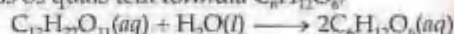
14.36 Considere os dados presentes no Exercício 14.4. **(a)** Determine se a reação é de primeira ou segunda ordem. **(b)** Qual é o valor da constante de velocidade? **(c)** Qual é a meia-vida?

14.37 A decomposição na fase gasosa de NO_2, $NO_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$, é estudada a 383 °C, fornecendo os seguintes dados:

Tempo (s)	$[NO_2]$ (mol/L)
0,0	0,100
5,0	0,017
10,0	0,0090
15,0	0,0062
20,0	0,0047

(a) A reação é de primeira ou segunda ordem em relação à concentração de NO_2? **(b)** Qual é o valor da constante de velocidade?

14.38 A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), comumente conhecida como açúcar refinado, reage em soluções ácidas diluídas para formar dois açúcares mais simples, glicose e frutose, ambos os quais têm fórmula $C_6H_{12}O_6$:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6(aq)$$

A 23 °C e 0,5 mol/L de HCl, os seguintes dados foram obtidos para o desaparecimento da sacarose:

Tempo (min)	$[C_{12}H_{22}O_{11}]$ (mol/L)
0	0,316
39	0,274
80	0,238
140	0,190
210	0,146

(a) A reação é de primeira ou segunda ordem em relação a $[C_{12}H_{22}O_{11}]$? **(b)** Qual é o valor da constante de velocidade?

Temperatura e velocidade

14.39 **(a)** Qual é a idéia central do modelo de colisão? **(b)** Quais fatores determinam se uma colisão entre duas moléculas levarão a uma reação química? **(c)** De acordo com o modelo de colisão, por que a temperatura afeta o valor da constante de velocidade?

14.40 **(a)** Explique a velocidade de uma reação unimolecular (isto é, de uma molécula), como a isomerização da isonitrila de metila (Figura 14.6), em termos de modelo de colisão. **(b)** Em uma reação de forma, $A(g) + B(g) \longrightarrow$ produtos, todas as colisões de A com B suficientemente energéticas são prováveis de levar a uma reação? Justifique sua resposta. **(c)** Como a teoria cinética molecular ajuda-nos a entender a dependência da temperatura das reações químicas?

14.41 Calcule a fração de átomos em uma amostra de gás argônio a 400 K que tem energia maior ou igual a 10,0 kJ.

14.42 **(a)** A energia de ativação para a isomerização da isonitrila de metila (Figura 14.6) é 160 kJ/mol. Calcule a fração de moléculas de isonitrila de metila que têm energia maior ou igual a 160,0 kJ a 500 K. **(b)** Calcule essa fração para uma temperatura de 510 K. Qual é a razão entre a fração a 510 K e aquela a 500 K?

14.43 Para o processo elementar, $N_2O_5(g) \longrightarrow NO_2(g) + NO_3(g)$, a energia de ativação (E_a) e ΔE total são 154 kJ/mol e 136 kJ/mol, respectivamente. **(a)** Esboce o perfil de energia para essa reação e rotule E_a e ΔE. **(b)** Qual é a energia de ativação para a reação inversa?

14.44 A reação na fase gasosa, $Cl(g) + HBr(g) \longrightarrow HCl(g) + Br(g)$, tem variação total de entalpia de –66 kJ. A energia de ativação para a reação é 7 kJ. **(a)** Esboce o perfil de energia para a reação e rotule E_a e ΔE. **(b)** Qual é a energia de ativação para a reação inversa?

14.45 Com base nas energias de ativação e nas variações de energia, e supondo que todos os fatores de colisão são os mesmos, qual das seguintes reações seria a mais rápida e qual seria a mais lenta? **(a)** $E_a = 45$ kJ/mol; $\Delta E = -25$ kJ/mol; **(b)** $E_a = 35$ kJ/mol; $\Delta E = -10$ kJ/mol; **(c)** $E_a = 55$ kJ/mol; $\Delta E = 10$ kJ/mol.

14.46 Qual das reações do Exercício 14.45 será mais rápida no sentido inverso? Qual será a mais lenta?

14.47 Determinada reação de primeira ordem tem uma constante de velocidade de $2{,}75 \times 10^{-2}$ s^{-1} a 20 °C. Qual é o valor de k a 60 °C se **(a)** $E_a = 75{,}5$ kJ/mol; **(b)** $E_a = 105$ kJ/mol?

14.48 Duas reações de primeira ordem têm a mesma constante de velocidade a 30 °C. A reação A tem uma energia de ativação de 45,5 kJ/mol; a reação B tem uma energia de ativação de 25,2 kJ/mol. Calcule a razão das constantes de velocidade, k_A/k_B, a 60 °C.

14.49 A velocidade de reação

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

foi medida a várias temperaturas e os seguintes dados foram coletados:

Temperatura (°C)	k (mol^{-1} L s^{-1})
15	0,0521
25	0,101
35	0,184
45	0,332

Usando esses dados, faça um gráfico ln k *versus* $1/T$. Usando seu gráfico, determine o valor de E_a.

14.50 A dependência da temperatura da constante de velocidade para a reação

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

está tabelada como segue:

Temperatura (K)	k (mol^{-1} L s^{-1})
600	0,028
650	0,22
700	1,3
750	6,0
800	23

Calcule E_a e A.

[14.51] A energia de ativação de determinada reação é 65,7 kJ/mol. Quantas vezes mais rápido a reação ocorrerá a 50 °C do que a 0 °C?

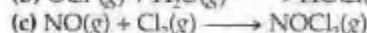
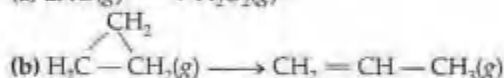
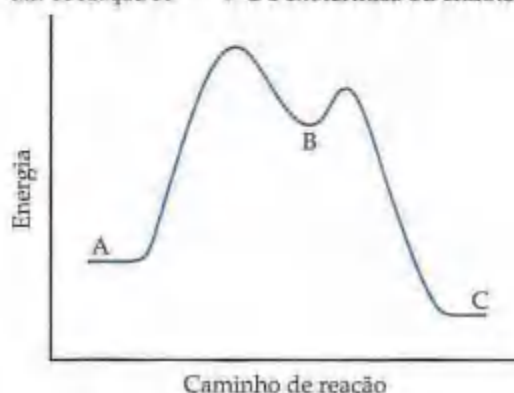
[14.52] A frase a seguir é uma citação de um artigo na edição de 18 de agosto de 1998 do *New York Times* sobre a quebra da celulose e do amido: "Uma diminuição de 18 graus Fahrenheit [de 77 para 59 °F] diminui a velocidade de reação seis vezes; uma diminuição de 36 graus [de 77 para 41 °F] produz uma diminuição por um fator de quatro na velocidade". **(a)** Calcule as energias de ativação para o processo de quebra com base nas duas estimativas do efeito da temperatura na velocidade. Os valores são coerentes? **(b)** Supondo que o valor de E_a calculado a partir da queda de 36° e supondo que a velocidade de quebra é de primeira ordem com uma meia-vida a 25 °C de 2,7 anos, calcule a meia-vida para a quebra a –15 °C.

Mecanismos de reação

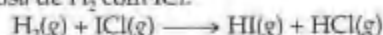
14.53 **(a)** Qual é o significado do termo *etapas elementares*? **(b)** Qual é a diferença entre uma etapa elementar *unimolecular* e uma *bimolecular*? **(c)** O que é *mecanismo de reação*?

14.54 **(a)** Qual o significado do termo *molecularidade*? **(b)** Por que as etapas elementares termoleculares são tão raras? **(c)** O que é um *intermediário* em um mecanismo?

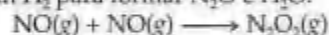
14.55 Qual é a molecularidade de cada um dos seguintes processos elementares? Escreva a lei de velocidade para cada um.
(a) $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$
(b) $OCl^-(g) + H_2O(g) \longrightarrow HOCl(g) + OH^-(g)$
(c) $NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$

14.56 Qual é a molecularidade de cada um dos seguintes processos elementares? Escreva a lei de velocidade para cada um.
(a) $2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$
(b) $H_2C-CH_2(g)$ (anel com CH_2) $\longrightarrow CH_2=CH-CH_3(g)$
(c) $SO_3(g) \longrightarrow SO_2(g) + O(g)$

14.57 Com base no seguinte perfil de reação, quantos intermediários são formados na reação A $\longrightarrow$ C. Quantos estados de transição existem? Qual etapa é a mais rápida? A reação A $\longrightarrow$ C é exotérmica ou endotérmica?

14.58 Com base no seguinte perfil de reação, quantos intermediários são formados na reação A $\longrightarrow$ D? Quantos estados de transição existem? Qual etapa é mais rápida? A reação A $\longrightarrow$ D é exotérmica ou endotérmica?

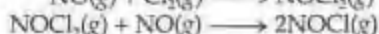
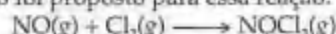
14.59 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação na fase gasosa de H_2 com ICl:

$$H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HI(g) + HCl(g)$$
$$HI(g) + ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + HCl(g)$$

(a) Escreva a equação balanceada para a reação total. **(b)** Identifique quaisquer intermediários no mecanismo. **(c)** Escreva as leis de velocidade para cada etapa no mecanismo. **(d)** Se a primeira etapa é lenta e a segunda é rápida, qual a lei de velocidade que você esperaria ser observada para a reação como um todo?

14.60 O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de NO com H_2 para formar N_2O e H_2O:

$$NO(g) + NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$
$$N_2O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$

(a) Mostre que as etapas elementares do mecanismo proposto somam-se para fornecer a equação balanceada para a reação. **(b)** Escreva a lei de velocidade para cada etapa elementar no mecanismo. **(c)** Identifique quaisquer intermediários no mecanismo. **(d)** A lei de velocidade observada é velocidade = $k[NO]^2[H_2]$. Se o mecanismo proposto está correto, o que podemos concluir sobre as velocidades relativas da primeira e segunda etapas?

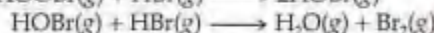
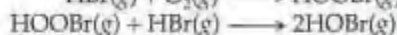
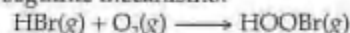
14.61 A reação $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$ obedece à lei de velocidade, velocidade = $k[[NO]^2[Cl_2]$. O seguinte mecanismo foi proposto para essa reação:

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

(a) Qual seria a lei de velocidade se a primeira etapa fosse a etapa determinante da velocidade? **(b)** Com base na lei de velocidade observada, o que você pode concluir sobre as velocidades relativas das duas etapas?

14.62 Você estudou a oxidação na fase gasosa de HBr por O_2:

$$4HBr(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) + 2Br_2(g)$$

Você descobre que a reação é de primeira ordem em relação a HBr e de primeira ordem em relação a O_2. Você propõe o seguinte mecanismo:

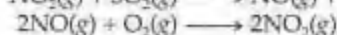
$$HBr(g) + O_2(g) \longrightarrow HOOBr(g)$$
$$HOOBr(g) + HBr(g) \longrightarrow 2HOBr(g)$$
$$HOBr(g) + HBr(g) \longrightarrow H_2O(g) + Br_2(g)$$

(a) Indique como as etapas elementares somam-se para fornecer a reação total. (*Dica:* você precisará multiplicar os coeficientes de uma das equações por 2.) **(b)** Com base na lei de velocidade, qual etapa é determinante da velocidade? **(c)** Quais são os intermediários nesse mecanismo? **(d)** Se você não for capaz de detectar HOBr ou HOOBr entre os produtos, isso contradiz seu mecanismo?

Catálise

14.63 **(a)** Qual parte do perfil de energia de uma reação é afetada por um catalisador? **(b)** Qual é a diferença entre um catalisador homogêneo e um heterogêneo?

14.64 **(a)** Muitos catalisadores heterogêneos importantes são materiais sólidos bem finamente divididos. Por que o tamanho da partícula é importante? **(b)** Qual o papel da adsorção na ação de um catalisador heterogêneo?

14.65 A oxidação de SO_2 a SO_3 é catalisada por NO_2. A reação procede como a seguir:

$$NO_2(g) + SO_2(g) \longrightarrow NO(g) + SO_3(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

(a) Mostre que as duas reações podem ser somadas para fornecer a oxidação total de SO_2 por O_2 para dar SO_3. (b) Por que consideramos NO_2 um catalisador, e não um intermediário nessa reação? (c) Esse exemplo é um exemplo de catálise homogênea ou heterogênea?

14.66 NO catalisa a decomposição de N_2O, provavelmente pelo seguinte mecanismo:

$$NO(g) + N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$$
$$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$$

(a) Qual é a equação química para a reação como um todo? Mostre como as duas etapas podem ser somadas para fornecer a equação total. (b) Por que NO é considerado um catalisador, e não um intermediário? (c) Se os experimentos mostram que, durante a decomposição de N_2O, e NO_2 não se acumula em quantidades mensuráveis, isso elimina o mecanismo proposto? Se você pensa que não, sugira o que pode estar acontecendo.

14.67 Muitos catalisadores metálicos, particularmente os catalisadores de metais preciosos, são geralmente depositados como filmes muito finos em uma substância de área superficial por unidade de massa alta, como alumina (Al_2O_3) ou sílica (SiO_2). Por que essa é uma maneira eficiente de utilizar o material catalisador?

14.68 (a) Se você fosse construir um sistema para conferir a eficiência de um conversor catalítico automotivo, por qual substância você iria querer procurar na exaustão do carro? (b) Conversores catalíticos automotivos funcionam a altas temperaturas, já que os gases quentes expelidos fluem por eles. De que forma isso pode ser uma vantagem? De que forma isso pode ser uma desvantagem? (c) Por que a velocidade do fluxo de gases expelidos sobre um conversor catalítico é importante?

14.69 Quando D_2 reage com etileno (C_2H_4) na presença de um catalisador finamente dividido, forma-se o etano com dois deutérios, $CH_2D–CH_2D$. (O deutério, D, é um isótopo do hidrogênio de massa 2.) Forma-se uma quantidade muito pequena de etano com dois deutérios ligados a um carbono (por exemplo, $CH_3–CHD_2$). Use a seqüência de etapas envolvida na reação para explicar por que acontece isso.

14.70 Os catalisadores heterogêneos que realizam reações de hidrogenação, como ilustrado na Figura 14.21, são sujeitos a envenenamento, que desativa suas habilidades catalíticas. Os compostos de enxofre geralmente são os venenos. Sugira um mecanismo pelo qual tais compostos podem atuar como venenos.

14.71 (a) Explique a importância das enzimas nos sistemas biológicos. (b) Quais transformações químicas são catalisadas (*i*) pela enzima catalase; (*ii*) pela nitrogenase?

14.72 Existem literalmente milhares de enzimas que atuam em sistemas vivos complexos como o ser humano. Quais propriedades das enzimas dão origem a suas habilidades de distinguir um substrato de outro?

[14.73] A energia de ativação de uma reação não-catalisada é 95 kJ/mol. A adição de um catalisador diminui a energia de ativação para 55 kJ/mol. Supondo que o fator de colisão permaneça o mesmo, por qual fator o catalisador aumenta a velocidade de reação a (a) 25 °C; (b) 125 °C?

[14.74] Suponha que certa reação biológica importante é bastante lenta a temperatura fisiológica (37 °C) na ausência de um catalisador. Supondo que o fator de colisão permaneça o mesmo, de quanto uma enzima deve abaixar a energia de ativação da reação para que se atinja um aumento de 1×10^5 vezes na velocidade de reação?

Exercícios adicionais

14.75 O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um poluente comum e problemático em dejetos aquosos industriais. Uma maneira de remover H_2S é tratar a água com cloro, quando ocorre a seguinte reação:

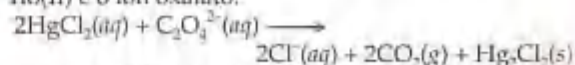
$$H_2S(aq) + Cl_2(aq) \longrightarrow S(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq)$$

A velocidade dessa reação é de primeira ordem em cada um dos reagentes. A constante de velocidade para o desaparecimento de H_2S a 28 °C é $3{,}5 \times 10^{-2}$ $mol^{-1}\,L\,s^{-1}$. Se em determinado momento a concentração de H_2S é $1{,}6 \times 10^{-4}$ mol/L e a do Cl_2 é 0,070 mol/L, qual é a velocidade de formação do Cl^-?

14.76 A reação $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ é de segunda ordem em NO e de primeira ordem em O_2. Quando $[NO] = 0{,}040$ mol/L e $[O_2] = 0{,}035$ mol/L, a velocidade de desaparecimento de NO observada é $9{,}3 \times 10^{-5}$ mol/L/s. (a) Qual é a velocidade de desaparecimento de O_2 nesse momento? (b) Qual é o valor da constante de velocidade? (c) Qual é a unidade da constante de velocidade? (d) O que aconteceria à velocidade se a concentração de NO fosse aumentada de um fator de 1,8?

14.77 Para a reação do íon iodeto com o íon hipoclorito, $I^-(aq) + OCl^-(aq) \longrightarrow OI^-(aq) + Cl^-(aq)$, encontra-se que a reação é de primeira ordem tanto no íon iodeto quanto no íon hipoclorito, e inversamente proporcional à concentração de íon hidróxido presente na solução. (a) Escreva a lei de velocidade para a reação. (b) Por qual fator a velocidade variará se a concentração do íon iodeto for triplicada? (c) Por qual fator a velocidade variará se a concentração de íon hidróxido for dobrada?

14.78 Considere a seguinte reação entre o cloreto de mercúrio(II) e o íon oxalato:

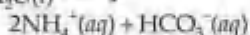
$$2HgCl_2(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + 2CO_2(g) + Hg_2Cl_2(s)$$

A velocidade inicial dessa reação foi determinada para várias concentrações de $HgCl_2$ e $C_2O_4^{2-}$, e os seguintes dados de velocidade foram obtidos para a velocidade de desaparecimento de $C_2O_4^{2-}$:

Experimento	$[HgCl_2]$ (mol/L)	$[C_2O_4^{2-}]$ (mol/L)	Velocidade (mol L^{-1} s^{-1})
1	0,164	0,15	$3,2 \times 10^{-5}$
2	0,164	0,45	$2,9 \times 10^{-4}$
3	0,082	0,45	$1,4 \times 10^{-4}$
4	0,246	0,15	$4,8 \times 10^{-5}$

(a) Qual é a lei de velocidade para essa reação? **(b)** Qual é o valor da constante de velocidade? **(c)** Qual é a velocidade de reação quando a concentração de $HgCl_2$ é 0,12 mol/L e a de $C_2O_4^{2-}$ é 0,10 mol/L se a temperatura é a mesma usada para obter os dados mostrados?

14.79 A reação $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ tem a constante de velocidade $k = 0,63$ mol^{-1} L s^{-1}. Com base na unidade de k, a reação é de primeira ordem ou segunda em NO_2? Se a concentração inicial de NO_2 for 0,100 mol/L, como você determinaria quanto tempo levaria para a concentração diminuir para 0,025 mol/L?

14.80 A uréia (NH_2CONH_2) é o produto final no metabolismo de proteínas nos animais. A decomposição da uréia em HCl 0,1 mol/L ocorre de acordo com a reação

$$NH_2CONH_2(aq) + H^+(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NH_4^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

A reação é de primeira ordem na uréia e de primeira ordem como um todo. Quando $[NH_2CONH_2] = 0,200$ mol/L, a velocidade a 61,05 °C é $8,56 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} s^{-1}. **(a)** Qual é o valor para a constante de velocidade, k? **(b)** Qual é a concentração de uréia nessa solução depois de $5,00 \times 10^3$ s se a concentração inicial é 0,500 mol/L? **(c)** Qual é a meia-vida para essa reação a 61,05 °C?

[14.81] A velocidade de uma reação de primeira ordem é seguida por espectroscopia, monitorando a absorção de um reagente colorido. A reação ocorre em uma célula de amostra de 1,00 cm e a única espécie colorida na reação tem uma constante de absortividade de $5,60 \times 10^3$ cm^{-1} mol^{-1} L. **(a)** Calcule a concentração inicial do reagente colorido se a absorbância for 0,605 no início da reação. **(b)** A absorbância cai para 0,250 em 30,0 min. Calcule a constante de velocidade em unidade de s^{-1}. **(c)** Calcule a meia-vida da reação. **(d)** Quanto tempo leva para a absorbância cair para 0,100?

14.82 O ciclopentadieno (C_5H_6) reage com ele mesmo para formar diciclopentadieno ($C_{10}H_{12}$). Uma solução de 0,0400 mol/L de C_5H_6 foi monitorada em função do tempo à medida que a reação $2C_5H_6 \longrightarrow C_{10}H_{12}$ prossegue. Os seguintes dados foram coletados:

Tempo (s)	$[C_5H_6]$ (mol/L)
0,0	0,0400
50,0	0,0300
100,0	0,0240
150,0	0,0200
200,0	0,0174

Faça gráficos de $[C_5H_6]$ *versus* tempo, $\ln[C_5H_6]$ *versus* tempo e $1/[C_5H_6]$ *versus* tempo. Qual é a ordem da reação? Qual é o valor da constante de velocidade?

14.83 **(a)** Duas reações têm valores idênticos de E_a. Isso assegura que elas tenham a mesma constante de velocidade se realizadas a mesma temperatura? Justifique sua resposta. **(b)** Duas reações similares têm a mesma constante de velocidade a 25 °C, mas a 35 °C uma das reações tem constante de velocidade maior que a outra. Explique essas observações.

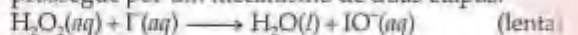
14.84 A constante de velocidade de primeira ordem para uma reação de certo composto orgânico com água varia com a temperatura como segue:

Temperatura (K)	Constante de velocidade (s^{-1})
300	$3,2 \times 10^{-11}$
320	$1,0 \times 10^{-9}$
340	$3,0 \times 10^{-8}$
355	$2,4 \times 10^{-7}$

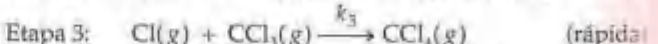
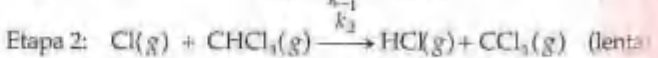
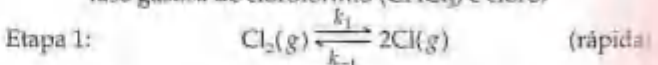
A partir desses dados calcule a energia de ativação em unidade de kJ/mol.

14.85 A decomposição de peróxido de hidrogênio é catalisada pelo íon iodeto. Pensa-se que a reação catalisada prossegue por um mecanismo de duas etapas:

$H_2O_2(aq) + I^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + IO^-(aq)$ (lenta)

$IO^-(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + O_2(g) + I^-(aq)$ (rápida)

(a) Supondo que a primeira etapa do mecanismo é a etapa determinante da velocidade, determine a lei de velocidade para o processo como um todo. **(b)** Escreva a equação química para o processo como um todo. **(c)** Identifique o intermediário, se houver algum, no mecanismo.

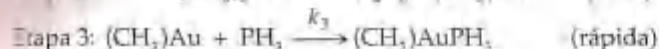
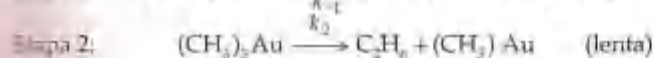
14.86 Usando a Figura 14.20 como base, desenhe o perfil de energia para a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon brometo. **(a)** Rotule a curva com as energias de ativação para as reações [14.30] e [14.31]. **(b)** Observe a partir da Figura 14.19(b) que quando $Br^-(aq)$ for adicionado inicialmente, Br_2 se acumula até certa extensão durante a reação. O que isso nos diz sobre as velocidades relativas das reações [14.30] e [14.31]?

[14.87] O seguinte mecanismo foi proposto para a reação na fase gasosa de clorofórmio ($CHCl_3$) e cloro:

Etapa 1: $Cl_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl(g)$ (rápida)

Etapa 2: $Cl(g) + CHCl_3(g) \xrightarrow{k_2} HCl(g) + CCl_3(g)$ (lenta)

Etapa 3: $Cl(g) + CCl_3(g) \xrightarrow{k_3} CCl_4(g)$ (rápida)

(a) Qual é a reação como um todo? **(b)** Quais são os intermediários no mecanismo? **(c)** Qual é a molecularidade em cada uma das etapas elementares? **(d)** Qual é a etapa determinante da velocidade? **(e)** Qual é a lei de velocidade prevista para esse mecanismo? (*Dica:* a ordem da reação como um todo não é um número inteiro.)

[14.88] Em uma solução de hidrocarboneto, o composto de ouro $(CH_3)_3AuPH_3$ decompõe-se em etano (C_2H_6) e em um composto de ouro diferente, $(CH_3)AuPH_3$. O seguinte mecanismo foi proposto para a decomposição de $(CH_3)_3AuPH_3$:

Etapa 1: $(CH_3)_3AuPH_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3Au + PH_3$ (rápida)

Etapa 2: $(CH_3)_3Au \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + (CH_3)Au$ (lenta)

Etapa 3: $(CH_3)Au + PH_3 \xrightarrow{k_3} (CH_3)AuPH_3$ (rápida)

(a) Qual é a reação como um todo? **(b)** Quais são os intermediários no mecanismo? **(c)** Qual é a molecularidade em cada uma das etapas elementares? **(d)** Qual é a etapa determinante da velocidade? **(e)** Qual é a lei de velocidade prevista para esse mecanismo? **(f)** Qual seria o efeito na velocidade de reação a adição de PH_3 à solução de $(CH_3)_3AuPH_3$?

14.89 Uma das muitas notáveis enzimas no organismo humano é a anidrase carbônica, que catalisa a interconversão de ácido carbônico com dióxido de carbono e água. Se não fosse pela enzima, o organismo não poderia livrar-se rápido o suficiente de CO_2 acumulado pelo metabolismo das células. A enzima catalisa a desidratação (libera para o ar) de até 10^7 moléculas de CO_2 por segundo. Quais componentes dessa descrição correspondem aos termos *enzima*, *substrato* e *número de rotação*?

14.90 A enzima *invertase* catalisa a conversão da sacarose, um dissacarídeo, para açúcar invertido, uma mistura de glicose e frutose. Quando a concentração de invertase é $4{,}2 \times 10^{-7}$ mol/L e a concentração de sacarose é 0,0077 mol/L, o açúcar invertido é formado a velocidade de $1{,}5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}. Quando a concentração de sacarose for dobrada, a velocidade de formação do açúcar invertido também o é. **(a)** Supondo que o modelo enzima–substrato seja operacional, a fração de enzima presa como um complexo é grande ou pequena? Justifique sua resposta. **(b)** A adição de inositol, outro açúcar, diminui a velocidade de formação do açúcar invertido. Sugira um mecanismo pelo qual isso ocorre.

Exercícios cumulativos

14.91 O pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5) decompõe-se em clorofórmio como um solvente para produzir NO_2 e O_2. A decomposição é de primeira ordem com uma constante de velocidade a 45 °C de $1{,}0 \times 10^{-5}$ s^{-1}. Calcule a pressão parcial de O_2 produzido a partir de 1,00 L de 0,600 mol/L de N_2O_5 a 45 °C por um período de 20,0 h se o gás é coletado em um recipiente de 10,0 L. (Suponha que os produtos não se dissolvam em clorofórmio.)

[14.92] A reação entre iodeto de etila e íon hidróxido em uma solução de etanol (C_2H_5OH), $C_2H_5I(alc) + OH^-(alc) \longrightarrow C_2H_5OH(l) + I^-(alc)$, tem energia de ativação de 86,8 kJ/mol e fator de freqüência de $2{,}10 \times 10^{11}$ mol^{-1} L s^{-1}. **(a)** Determine a constante de velocidade a 35 °C. **(b)** Uma solução de KOH em etanol é preparada dissolvendo-se 0,335 g de KOH em etanol para formar 250,0 mL de solução. Analogamente, 1,453 g de C_2H_5I é dissolvido em etanol para formar 250,0 mL de solução. Volumes iguais das duas soluções são misturados. Supondo que a reação é de primeira ordem em cada reagente, qual é a velocidade inicial a 35 °C? **(c)** Qual reagente na reação limitante, supondo que a reação prossiga até se completar?

14.93 O zinco metálico dissolve-se em ácido clorídrico de acordo com a reação:

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Suponha que lhe peçam para estudar a cinética dessa reação monitorando a velocidade de produção de $H_2(g)$. **(a)** Usando um recipiente de reação, um manômetro e qualquer equipamento comum de laboratório, desenvolva um equipamento experimental que lhe permita monitorar a pressão parcial de $H_2(g)$ produzida em função do tempo. **(b)** Explique como você usaria o aparelho para determinar a lei de velocidade de reação. **(c)** Explique como você usaria o aparelho para determinar a ordem de reação para $[H^+]$ para a reação. **(d)** Como você usaria o aparelho para determinar a energia de ativação da reação? **(e)** Explique como você usaria o aparelho para determinar os efeitos de variar a forma de $Zn(s)$ de fitas metálicas para grânulos.

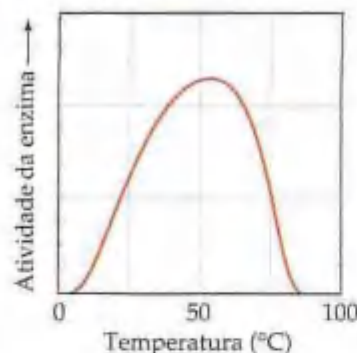
14.94 A reação na fase gasosa de NO com F_2 para formar NOF e F tem energia de ativação de $E_a = 6{,}3$ kJ/mol e um fator de freqüência de $A = 6{,}0 \times 10^8$ mol^{-1} L s^{-1}. Acredita-se que a reação seja bimolecular:

$$NO(g) + F_2(g) \longrightarrow NOF(g) + F(g)$$

(a) Calcule a constante de velocidade a 100 °C. **(b)** Desenhe as estruturas de Lewis para as moléculas de NO e de NOF, sabendo-se que a fórmula química para NOF é enganosa porque o átomo de nitrogênio é na realidade o átomo central na molécula. **(c)** Determine a estrutura para a molécula de NOF. **(d)** Desenhe um possível estado de transição para a formação de NOF, usando linhas pontilhadas para indicar ligações fracas que começam a se formar. **(e)** Sugira uma razão para a baixa energia de ativação para a reação.

14.95 O mecanismo para a oxidação de HBr por O_2 para formar $2H_2O$ e Br_2 é mostrado na Figura 14.62. **(a)** Calcule a variação total da entalpia-padrão para o processo da reação. **(b)** HBr não reage com O_2 a velocidade mensurável à temperatura ambiente sob condições ordinárias. O que você pode inferir a partir disso sobre a magnitude da energia de ativação para a etapa determinante da velocidade? **(c)** Desenhe uma estrutura de Lewis plausível para o intermediário HOOBr. A qual composto familiar de hidrogênio e oxigênio ele parece similar?

14.96 As enzimas, catalisadores de sistemas biológicos, são materiais de proteínas de alta massa molecular. O sítio ativo da enzima é formado por um arranjo tridimensional da proteína na solução. Quando aquecidas em solução, as proteínas sofrem *desnaturação*, um processo no qual a estrutura tridimensional da proteína desembaraça-se ou, no mínimo, desembaraça-se parcialmente. O gráfico que acompanha esse exercício mostra a variação com a temperatura da atividade de

uma enzima típica. A atividade aumenta com a temperatura até um ponto acima da região de atuação normal da enzima, para diminuir rapidamente com posterior aumento da temperatura. Qual o papel que a desnaturação tem na determinação da forma dessa curva? Como sua explicação se encaixa no modelo de chave e fechadura de ação da enzima?

[14.97] Os metais geralmente formam vários cátions com diferentes cargas. O cério, por exemplo, forma íons Ce^{3+} e Ce^{4+}, e o tálio forma íons Tl^{+} e Tl^{3+}. Os íons de cério e tálio reagem como segue:

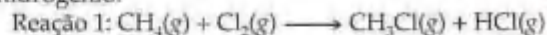
$$2Ce^{4+}(aq) + Tl^{+}(aq) \longrightarrow 2Ce^{3+}(aq) + Tl^{3+}(aq)$$

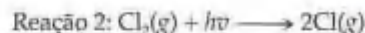
Essa reação é muito lenta e acredita-se que ela ocorra em uma única etapa elementar. A reação é catalisada pela adição de $Mn^{2+}(aq)$, de acordo com o seguinte mecanismo:

$$Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) \longrightarrow Ce^{3+}(aq) + Mn^{3+}(aq)$$
$$Ce^{4+}(aq) + Mn^{3+}(aq) \longrightarrow Ce^{3+}(aq) + Mn^{4+}(aq)$$
$$Mn^{4+}(aq) + Tl^{+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Tl^{3+}(aq)$$

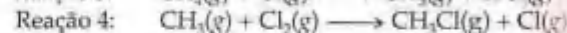
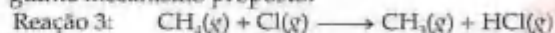
(a) Escreva a lei de velocidade para a reação não-catalisada. **(b)** O que é raro sobre a reação não-catalisada? Por que ela deve ser uma reação lenta? **(c)** A velocidade para a reação catalisada é de primeira ordem em $[Ce^{4+}]$ e de primeira ordem em $[Mn^{2+}]$. Com base nessa lei de velocidade, qual dessas etapas no mecanismo catalisado é etapa determinante da velocidade? **(d)** Use os estados de oxidação disponíveis de Mn para comentar sobre sua adequação para catalisar essa reação.

[14.98] As velocidades de muitas reações atmosféricas são aceleradas pela absorção de luz por um dos reagentes. Por exemplo, considere a reação entre o metano e o cloro para produzir cloreto de metila e cloreto de hidrogênio:

Reação 1: $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$

Essa reação é muito lenta na ausência de luz. Entretanto, $Cl_2(g)$ pode absorver luz para formar átomos de Cl:

Reação 2: $Cl_2(g) + h\nu \longrightarrow 2Cl(g)$

Uma vez que os átomos de Cl são gerados, eles podem catalisar a reação de CH_4 e Cl_2, de acordo com o seguinte mecanismo proposto:

Reação 3: $CH_4(g) + Cl(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g)$

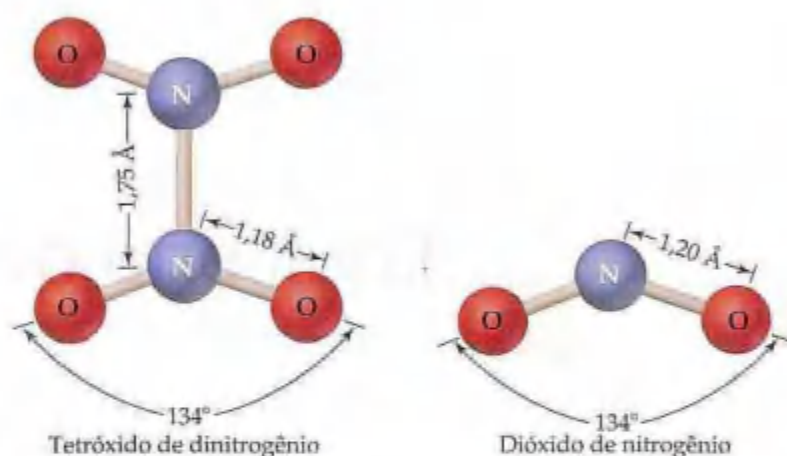
Reação 4: $CH_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + Cl(g)$

As variações de entalpia e as energias de ativação para essas duas reações estão tabeladas a seguir:

Reação	ΔH_r° (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
3	+4	17
4	−109	4

(a) Usando a entalpia de ligação para Cl_2 (Tabela 8.4), determine o comprimento de onda de luz mais longo energético o suficiente para fazer com que a reação 2 ocorra. Em qual porção do espectro eletromagnético essa luz é encontrada? **(b)** Usando os dados tabelados aqui, esboce um perfil energético quantitativo para a reação catalisada representada pelas reações 3 e 4. **(c)** Usando as entalpias de ligação, estime onde os reagentes $CH_4(g) + Cl_2(g)$ deverão ser colocados no seu diagrama do item (b). Use esse resultado para estimar o valor de E_a para a reação $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g) + Cl(g)$. **(d)** As espécies $Cl(g)$ e $CH_3(g)$ nas reações 3 e 4 são radicais, átomos ou moléculas com elétrons desemparelhados? Desenhe uma estrutura de Lewis de CH_3 e verifique que ela é um radical. **(e)** A seqüência de reações 3 e 4 compreende um mecanismo em cadeia de radical. Por que você acha que essa reação é chamada 'reação em cadeia'? Proponha uma reação que terminará a reação em cadeia.

Capítulo 15

Equilíbrio Químico

Figura 15.1 Estruturas das moléculas de N_2O_4 e NO_2. Ambas as substâncias são gases à temperatura ambiente e pressão atmosférica. O tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) é incolor, enquanto o dióxido de nitrogênio (NO_2) é marrom. As moléculas interconvertem-se rapidamente: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

Os equilíbrios químicos explicam grande número de fenômenos naturais e têm papéis importantes em muitos processos industriais. Neste e nos próximos dois capítulos exploraremos os equilíbrios químicos com alguns detalhes. Aqui aprenderemos como expressar a posição de equilíbrio de uma reação em termos quantitativos e estudaremos os fatores que determinam as concentrações relativas dos reagentes e produtos no equilíbrio. Começaremos explorando a relação entre as velocidades das reações opostas e como essa relação leva ao equilíbrio químico.

(a) (b) (c)

N_2O_4 NO_2

$N_2O_4(s)$ $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$ $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

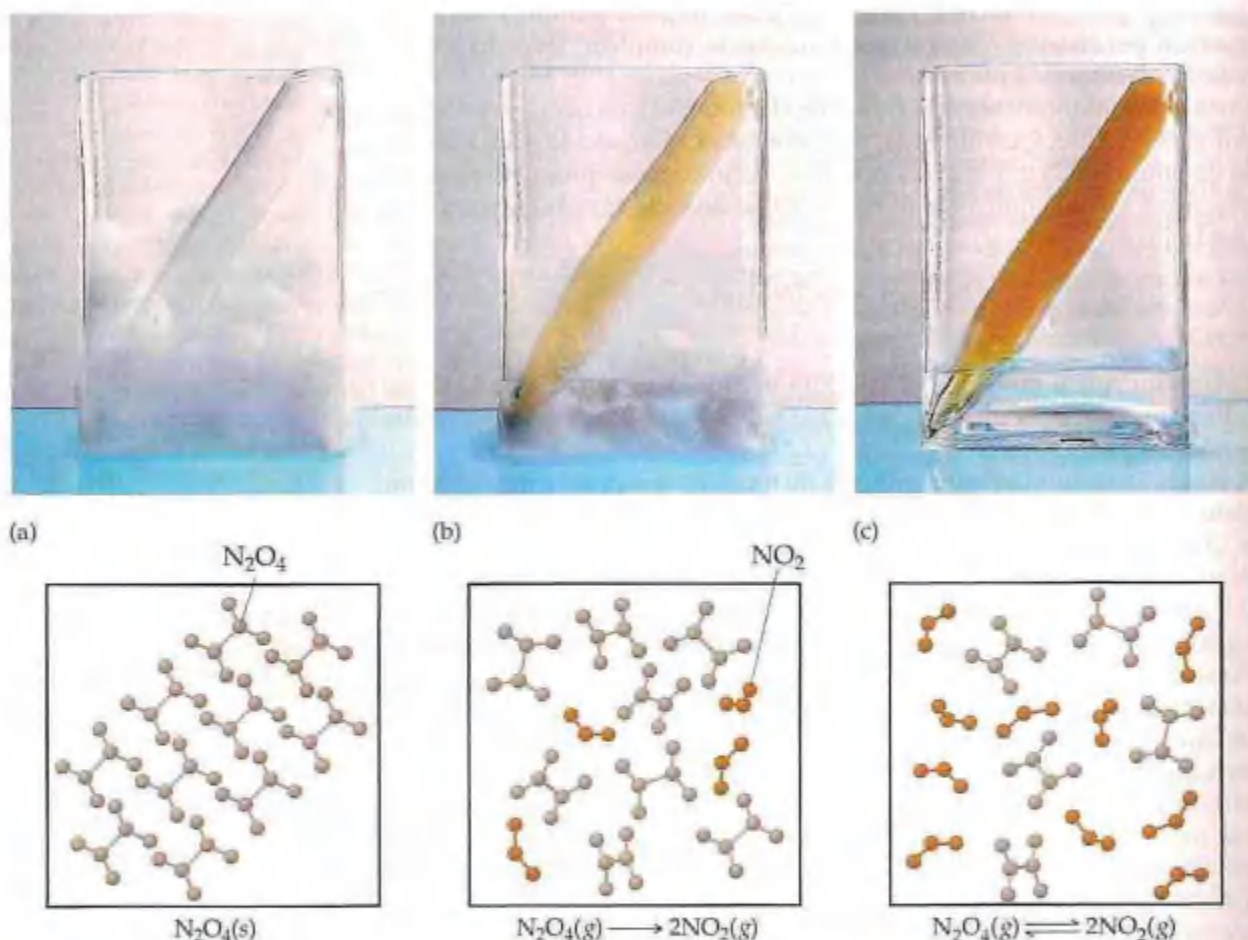



Figura 15.2 Estabelecimento de um equilíbrio entre N_2O_4 (cinza) e NO_2 (vermelho). (a) N_2O_4 congelado é quase incolor. (b) À medida que N_2O_4 é aquecido acima de seu ponto de ebulição, ele começa a se dissociar em gás marrom. (c) Eventualmente a cor pára de mudar à medida que $N_2O_4(g)$ e $NO_2(g)$ atingem pressões parciais nas quais são interconvertidos na mesma velocidade. Os dois gases estão em equilíbrio.

15.1 Conceito de equilíbrio

Vamos começar examinando as reações na fase gasosa para, em seguida, ampliar a abordagem a fim de incluir os sólidos, os líquidos e as soluções aquosas. À proporção que considerarmos esses tópicos, descobriremos que freqüentemente precisamos expressar as concentrações relativas dos reagentes e produtos presentes nas várias misturas no equilíbrio. Para os gases expressaremos as concentrações como pressões parciais (em atmosferas). (Seção 10.6) Para os solutos na solução usaremos as concentrações em quantidade de matéria. Agora, vamos considerar o estado de equilíbrio.

No equilíbrio a velocidade na qual os produtos são formados a partir dos reagentes é igual à velocidade na qual os reagentes são formados a partir dos produtos. Podemos usar alguns dos conceitos desenvolvidos no Capítulo 14 para ilustrar como o equilíbrio é atingido. Vamos imaginar que temos uma reação simples na fase gasosa, $A(g) \longrightarrow B(g)$, e que tanto a reação direta quanto a inversa, $B(g) \longrightarrow A(g)$, são processos elementares. Como aprendemos na Seção 14.6, as velocidades dessas reações unimoleculares são:

$$\text{Reação direta: } A \longrightarrow B \quad \text{Velocidade} = k_d[A] \qquad [15.1]$$

$$\text{Reação inversa: } B \longrightarrow A \quad \text{Velocidade} = k_i[B] \qquad [15.2]$$

onde k_d e k_i são as constantes de velocidade para as reações direta e inversa, respectivamente. Para substâncias gasosas, podemos usar a equação de gás ideal (Seção 10.4) para converter entre concentração (em quantidade de matéria, c) e pressão (em atm):

$$PV = RT, \quad \text{logo} \quad n = (n/V) = (P/RT)$$

Para as substâncias A e B, portanto,

$$[A] = (P_A/RT) \quad \text{e} \quad [B] = (P_B/RT)$$

As velocidades para as reações direta e inversa podem, assim, ser expressas como:

$$\text{Reação direta:} \quad \text{Velocidade} = k_d\frac{P_A}{RT} \qquad [15.3]$$

$$\text{Reação inversa:} \quad \text{Velocidade} = k_i\frac{P_B}{RT} \qquad [15.4]$$

Agora vamos supor que comecemos com o composto A puro em um recipiente fechado. À medida que A reage para formar o composto B, a pressão parcial de A diminui enquanto a pressão parcial de B aumenta (Figura 15.3 (a)). Conforme P_A diminui, a velocidade da reação direta diminui, como na Figura 15.3(b). De forma similar, à medida que P_B aumenta, a velocidade da reação inversa aumenta. Eventualmente a reação atinge um ponto no qual as velocidades direta e inversa são as mesmas (Figura 15.3(b)); os compostos A e B estão em equilíbrio. No equilíbrio, conseqüentemente,

$$k_d\frac{P_A}{RT} = k_i\frac{P_B}{RT}$$

Rearranjando a equação e cancelando os termos RT, temos:

$$\frac{(P_B/RT)}{(P_A/RT)} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{k_d}{k_i} = \text{uma constante} \qquad [15.5]$$

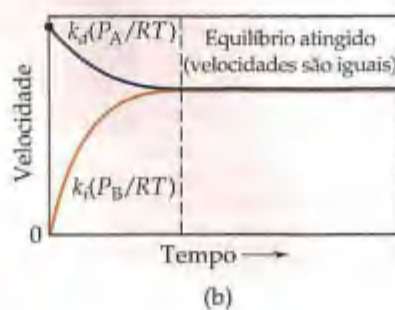
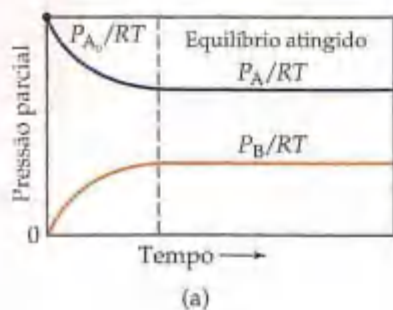



Figura 15.3 Alcançando o equilíbrio químico para a reação $A \rightleftharpoons B$. (a) A reação do composto puro A, com uma pressão parcial inicial P_{A_0}. Após um tempo as pressões parciais de A e B não variam. A razão é que (b) as velocidades da reação direta, $k_d(P_A/RT)$, e da reação inversa, $k_i(P_B/RT)$, tornam-se iguais.

O quociente das duas constantes como k_d e k_i é por si só uma constante. Assim, no equilíbrio a razão entre as pressões parciais de A e B é igual à constante, como mostrado na Equação 15.5. (Consideraremos essa constante na Seção 15.2.) Não faz diferença se começamos com A ou B, ou até mesmo com uma mistura dos dois. No equilíbrio a razão é igual a um valor específico. Portanto, existe um importante limite nas proporções de A e B no equilíbrio.

Como o equilíbrio é estabelecido, as pressões parciais de A e B não mais variam (Figura 15.3(a)). O resultado é uma *mistura em equilíbrio* de A e B. Entretanto, apenas porque a composição do equilíbrio permanece constante com o tempo não significa que A e B param de reagir. Ao contrário, o equilíbrio é dinâmico. (Seção 11.5) O composto A

A química no trabalho O processo de Haber

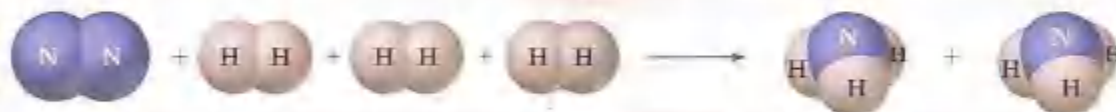



Figura 15.4 O processo de Haber é usado para converter $N_2(g)$ e $H_2(g)$ em $NH_3(g)$, um processo que, apesar de exotérmico, precisa quebrar a ligação tripla muito forte em N_2.

Apresentamos o quadro 'A química e a vida' na Seção 14.7 que aborda a *fixação de nitrogênio*, processo que converte gás N_2 em amônia, que pode ser incorporado aos seres vivos. Aprendemos que a enzima nitrogenase é responsável por gerar a maioria do nitrogênio fixado essencial ao crescimento das plantas. Entretanto, a quantidade de alimentos necessária para alimentar a população mundial sempre crescente ultrapassa a fornecida pelas plantas que fixam nitrogênio, logo a agricultura humana necessita de quantidades substanciais de fertilizantes à base de amônia que possam ser aplicados diretamente às áreas de colheita. Portanto, de todas as reações químicas que os homens aprenderam a realizar e controlar para proveito próprio, a síntese da amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio atmosférico é a mais importante.

Em 1912 o químico alemão Fritz Haber (1868–1934) desenvolveu um processo para sintetizar amônia diretamente a partir de nitrogênio e hidrogênio (Figura 15.4). O processo é algumas vezes chamado *processo Haber–Bosch* também para homenagear Karl Bosch, engenheiro que desenvolveu o equipamento para a produção industrial de amônia. A engenharia necessária para implementar o processo de Haber requer o uso de temperaturas e pressões (aproximadamente 500 °C e 200 atm) difíceis de se atingir naquela época.

O processo de Haber fornece um exemplo historicamente interessante do impacto complexo da química em nossas vidas. No começo da Primeira Guerra Mundial, em 1914, a Alemanha dependia dos depósitos de nitrato no Chile para os compostos contendo nitrogênio necessários para a fabricação de explosivos. Durante a guerra o bloqueio naval dos aliados na América do Sul cortou esse suprimento. Entretanto, pela fixação de nitrogênio do ar, a Alemanha foi capaz de continuar a produzir explosivos. Os especialistas estimaram que a Primeira Guerra Mundial teria terminado antes de 1918 se não fosse o processo de Haber.

A partir desse começo infeliz como fator decisivo na guerra internacional, o processo de Haber tornou-se a principal fonte mundial de nitrogênio fixado. O mesmo processo que prolongou a Primeira Guerra Mundial permitiu aos cientistas sintetizar fertilizantes que aumentaram a produção de grãos, salvando em conseqüência milhões de pessoas da inanição. Aproximadamente 18 bilhões de quilogramas de amônia são fabricados anualmente nos Estados Unidos, principalmente pelo processo de Haber. A amônia pode ser aplicada diretamente ao solo como fertilizante (Figura 15.5). Ela também pode ser convertida em sais de amônio — por exemplo, sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, ou hidrogenofosfato de amônio, $(NH_4)_2HPO_4$ — que, por sua vez, são usados como fertilizantes.

Haber foi um alemão patriótico que deu apoio entusiástico ao esforço de guerra do seu país. Ele serviu como chefe do Serviço de Guerra Química da Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial e desenvolveu o uso do cloro como uma arma de gás de veneno. Conseqüentemente, a decisão de premiá-lo com o Prêmio Nobel de Química em 1918 foi objeto de considerável controvérsia e críticas. Entretanto, a ironia final veio em 1933, quando Haber foi expulso da Alemanha porque era judeu.

Figura 15.5 Amônia líquida, produzida pelo processo de Haber, pode ser adicionada diretamente ao solo como fertilizante. O uso agrícola é a maior aplicação individual de NH_3 fabricado.

ainda está se convertendo no composto B, e B em A, mas no equilíbrio ambos os processos ocorrem na mesma velocidade, de forma que não existe variação *líquida* em suas quantidades. Para indicar que a reação prossegue tanto no sentido direto quanto no inverso, usamos uma seta dupla:

$$A \rightleftharpoons B$$

Esse exemplo ilustra que as reações opostas levam naturalmente à situação de equilíbrio. Para examinar o equilíbrio para um sistema químico real, atentaremos para reação química importante: síntese da amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad [15.6]$$

Essa reação é a base do **processo de Haber** para sintetizar amônia.

15.2 A constante de equilíbrio

O processo de Haber combina N_2 e H_2 em um tanque a uma pressão total de várias centenas de atmosferas, na presença de um catalisador, e a temperatura de várias centenas de graus Celsius. Os dois gases reagem para formar amônia sob essas condições, mas a reação não leva ao consumo completo de N_2 e H_2. Em vez disso, em algum momento a reação parece parar, com os três componentes da mistura da reação presentes ao mesmo tempo.

A maneira pela qual as concentrações de H_2, N_2 e NH_3 variam com o tempo é mostrada na Figura 15.3(a). As quantidades relativas de N_2, H_2 e NH_3 no equilíbrio não dependem da quantidade de catalisador presente. Entretanto, dependem das quantidades relativas de H_2 e N_2 no início da reação. Além disso, se apenas a amônia colocada no tanque sob as mesmas condições, uma mistura em equilíbrio de N_2, H_2 e NH_3 será formada. As variações nas pressões parciais como função do tempo para essa situação são mostradas na Figura 15.6(b). No equilíbrio as pressões parciais de H_2, N_2 e NH_3 são as mesmas, importando se a mistura de partida era em razão molar de 3 : 1 de H_2 e N_2 ou NH_3 puro. *A condição de equilíbrio pode ser atingida a partir de qualquer sentido.*

Anteriormente vimos que quando a reação $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ atinge o equilíbrio, a razão das pressões parciais de A e B tem valor constante (Equação 15.5). Uma relação similar determina as pressões parciais de N_2, H_2 e NH_3 no equilíbrio. Se fôssemos variar sistematicamente as quantidades relativas desses três gases na mistura de partida e a seguir analisar as misturas de gases no equilíbrio, poderíamos determinar a relação entre as pressões parciais no equilíbrio. Os químicos realizaram estudos desse tipo em outros sistemas químicos no século XIX, antes do trabalho de Haber. Em 1864, Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) e Peter Waage (1833–1900) postularam a **lei da ação da massa**, que expressa a relação entre as concentrações (expressas como pressões parciais para gases e concentração em quantidade de matéria para soluções) dos reagentes e produtos presentes no equilíbrio em qualquer reação. Suponha que tenhamos a seguinte equação geral de equilíbrio:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad [15.7]$$

onde A, B, C e D são as espécies químicas envolvidas, e *a*, *b*, *c* e *d* são coeficientes na equação química balanceada. De acordo com a lei de ação da massa, a condição de equilíbrio é expressa pela seguinte equação quando todos os reagentes e produtos estiverem na fase gasosa:

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \qquad [15.8]$$

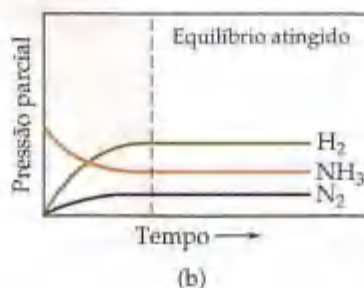
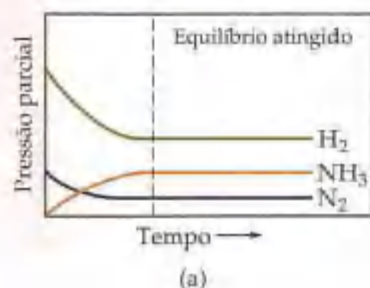



Figura 15.6 Variação nas pressões parciais em direção ao equilíbrio para $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. (a) O equilíbrio é atingido começando com H_2 e N_2 na proporção de 3 : 1. (b) O equilíbrio é atingido começando com NH_3.

Quando os reagentes e os produtos estão todos em solução, a condição de equilíbrio é expressa pelo mesmo tipo de equação, mas com concentrações em quantidade de matéria.

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad [15.9]$$

Chamamos essa relação de **expressão da constante de equilíbrio** (ou simplesmente expressão de equilíbrio) para a reação. A constante de equilíbrio K_{eq}, que chamamos **constante de equilíbrio**, é o valor numérico obtido quando substituímos as pressões parciais ou concentrações molares reais no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio.

Em geral, o numerador da expressão de constante de equilíbrio é o produto das concentrações (expressas como pressões parciais para espécies gasosas e como concentração em quantidade de matéria para espécies aquosas) de todas as substâncias no lado do produto da equação de equilíbrio, cada uma elevada a uma potência igual ao seu coeficiente na equação balanceada. O denominador é derivado, de modo semelhante, do lado do reagente da equação de equilíbrio. Para a reação $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, a expressão de equilíbrio é $K_{eq} = P_B/P_A$, em concordância com a Equação 15.5. Para o processo de Haber (Equação 15.6), a expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3}$$

Observe que uma vez que sabemos a equação química balanceada para um equilíbrio, podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio mesmo que não saibamos o mecanismo da reação. *A expressão da constante de equilíbrio depende apenas da estequiometria da reação, e não de seu mecanismo.*

O valor da constante de equilíbrio a certa temperatura não depende das quantidades iniciais de reagentes e produtos. Também não importa se as outras substâncias estão presentes, desde que elas não reajam com reagente ou produto. O valor da constante de equilíbrio varia apenas com a temperatura.

Podemos ilustrar como a lei da ação da massa foi descoberta empiricamente, considerando o equilíbrio na fase gasosa entre o tetróxido de dinitrogênio e o dióxido de nitrogênio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \quad [15.10]$$

A Figura 15.2 mostra esse equilíbrio sendo atingido depois de iniciar com N_2O_4 puro. Como NO_2 é marrom-escuro e N_2O_4 é incolor, a quantidade de NO_2 na mistura pode ser determinada medindo-se a intensidade da cor marrom da mistura de gases.

A expressão de equilíbrio para a Equação 15.10 é:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \quad [15.11]$$

Como podemos determinar o valor numérico para K_{eq} e verificar que é uma constante independente das quantidades de partida de NO_2 e N_2O_4? Poderíamos realizar experimentos nos quais começamos com vários tubos selados contendo diferentes pressões parciais de NO_2 e N_2O_4, como resumido na Tabela 15.1. Os tubos são mantidos a 100 °C até que nenhuma variação posterior na cor do gás seja observada. Em seguida, analisamos as misturas e determinamos as pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 no equilíbrio, como mostrado na Tabela 15.1.

TABELA 15.1 Pressões parciais iniciais e no equilíbrio (P) de N_2O_4 e NO_2 a 100 °C

Experimento	Pressão parcial inicial de N_2O_4 (atm)	Pressão parcial inicial de NO_2 (atm)	Pressão parcial de N_2O_4 no equilíbrio (atm)	Pressão parcial de NO_2 no equilíbrio (atm)	K_{eq}
1	0,0	0,612	0,0429	0,526	6,45
2	0,0	0,919	0,0857	0,744	6,46
3	0,0	1,22	0,138	0,944	6,46
4	0,612	0,0	0,138	0,944	6,46

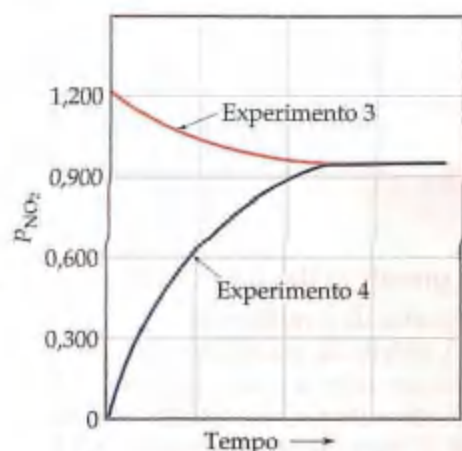



Figura 15.7 Como visto na Tabela 15.1, a mesma mistura em equilíbrio é produzida começando com 1,22 atm de NO_2 (experimento 3) ou com 0,612 atm de N_2O_4 (experimento 4).

Para avaliar a constante de equilíbrio, K_{eq}, as pressões parciais no equilíbrio são inseridas na expressão da constante de equilíbrio (Equação 15.11). Por exemplo, usando o primeiro conjunto de dados, $P_{NO_2} = 0{,}526$ atm e $P_{N_2O_4} = 0{,}0429$ atm:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(0{,}526)^2}{0{,}0429} = 6{,}45$$

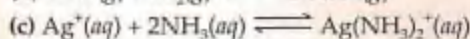
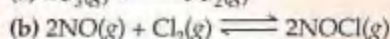
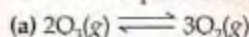
Procedendo da mesma forma, os valores de K_{eq} para outras amostras foram calculados, como relacionados na Tabela 15.1. Observe que o valor de K_{eq} é constante ($K_{eq} = 6{,}46$, dentro dos limites do erro experimental) mesmo que as pressões iniciais variem. Além disso, os resultados do experimento 4 mostram que o equilíbrio pode ser atingido começando com N_2O_4 ou com NO_2. Isto é, o equilíbrio pode ser atingido a partir de ambos os sentidos. A Figura 15.7 mostra como tanto o experimento 3 quanto o experimento 4 resultam na mesma mistura em equilíbrio mesmo um começando com 1,22 atm de NO_2 e o outro com 0,612 atm de N_2O_4.

COMO FAZER 15.1

Escreva a expressão de equilíbrio para K_{eq} para as seguintes reações:

(a) $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$

(b) $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$

(c) $Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$

Solução

Análise: dadas três equações, pede-se escrever uma expressão da constante de equilíbrio para cada uma delas.

Planejamento: usando a lei da ação de massa, escrevemos cada expressão como um quociente. O quociente tem os termos da concentração dos produtos multiplicados juntos e cada um elevado à potência de seu coeficiente estequiométrico na equação balanceada, dividido pelos termos da concentração dos reagentes multiplicados juntos e cada um elevado à potência de seus coeficientes estequiométricos.

Resolução: (a) Para uma reação na fase gasosa, usamos as pressões parciais dos produtos e reagentes para os termos de concentração:

$$K_{eq} = \frac{(P_{O_2})^3}{(P_{O_3})^2}$$

(b) Analogamente, temos:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NOCl})^2}{(P_{NO})^2 P_{Cl_2}}$$

(c) Para uma reação aquosa, usamos as concentrações molares dos produtos e reagentes para os termos de concentração.

$$K_{eq} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

PRATIQUE

Escreva a expressão da constante de equilíbrio para **(a)** $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, **(b)** $Cd^{2+}(aq) + 4Br^-(aq) \rightleftharpoons CdBr_4^{2-}(aq)$.

Respostas: **(a)** $k_{eq} = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2}P_{I_2}}$; **(b)** $k_{eq} = \frac{[CdBr_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][Br^-]^4}$.

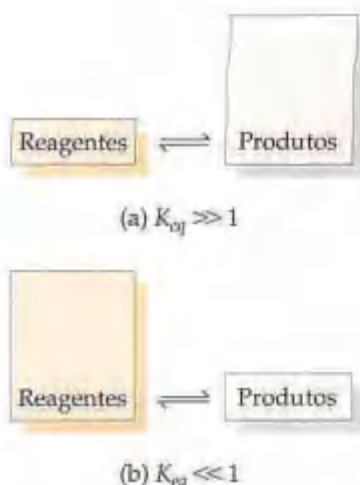
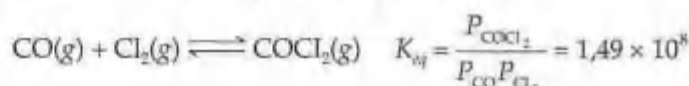



Figura 15.8 A expressão de equilíbrio tem produtos no numerador e reagentes no denominador. (a) Quando $K_{eq} \gg 1$, existem mais produtos que reagentes no equilíbrio, e o equilíbrio supostamente localiza-se à direita. (b) Quando $K_{eq} \ll 1$, existem mais reagentes que produtos no equilíbrio, e o equilíbrio supostamente localiza-se à esquerda.

Ordem de grandeza das constantes de equilíbrio

As constantes de equilíbrio podem ser muito grandes ou muito pequenas. A ordem de grandeza da constante fornece-nos informações importantes sobre a composição de uma mistura em equilíbrio. Por exemplo, considere a reação entre os gases monóxido de carbono e cloro a 100 °C para formar fosgênio ($COCl_2$), gás tóxico usado na fabricação de determinados polímeros e inseticidas.

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \quad K_{eq} = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO}P_{Cl_2}} = 1,49 \times 10^8$$

Para que a constante de equilíbrio seja grande, o numerador da expressão da constante de equilíbrio deve ser muito maior que o denominador. Assim, a concentração de $COCl_2$ no equilíbrio deve ser muito maior que as concentrações de CO ou Cl_2; uma mistura em equilíbrio dos três gases é basicamente $COCl_2$ puro. Dizemos que esse equilíbrio *encontra-se à direita* (isto é, no sentido do produto). Analogamente, uma constante de equilíbrio muito pequena indica que a mistura no equilíbrio contém reagentes em sua maioria. Então dizemos que o equilíbrio *encontra-se à esquerda*. Em geral,

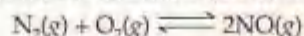
$K_{eq} \gg 1$: equilíbrio encontra-se à direita; predominam os produtos.

$K_{eq} \ll 1$: equilíbrio encontra-se à esquerda; predominam os reagentes.

Essas situações estão resumidas na Figura 15.8.

COMO FAZER 15.2

A reação de N_2 com O_2 para formar NO poderia ser considerada uma maneira de 'fixar' nitrogênio.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

O valor para a constante de equilíbrio para essa reação a 25 °C é $K_{eq} = 1 \times 10^{-30}$. Descreva a praticabilidade dessa reação para a fixação de nitrogênio.

Solução

Análise: pede-se comentar sobre a utilidade de uma reação com base na ordem de grandeza de sua constante de equilíbrio.

Planejamento: consideraremos a ordem de grandeza da constante de equilíbrio para determinar se essa reação é prática ou não para a produção das espécies desejadas.

Resolução: como K_{eq} é muito pequeno, muito pouco NO será formado a 25 °C. O equilíbrio encontra-se à esquerda, favorecendo os reagentes. Conseqüentemente, essa reação é uma escolha extremamente ruim para a fixação de nitrogênio, pelo menos a 25 °C.

PRATIQUE

A constante de equilíbrio para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ varia com a temperatura como segue: $K_{eq} = 794$ a 298 K; $K_{eq} = 54$ a 700 K. A formação de HI é mais favorecida a temperatura mais alta ou mais baixa?

Resposta: ela é favorecida a temperatura mais baixa porque K_{eq} é maior.

O sentido da equação química e K_{eq}

Uma vez que um equilíbrio pode ser abordado a partir de qualquer sentido, o sentido no qual escrevemos a equação química para um equilíbrio é arbitrário. Por exemplo, temos visto que podemos representar o equilíbrio $N_2O_4 - NO_2$ como:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Para essa equação, podemos escrever:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = 6{,}46 \quad (\text{a } 100\ ^\circ C) \qquad [15.12]$$

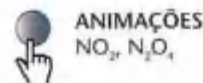
Poderíamos igualmente considerar esse mesmo equilíbrio em termos da reação inversa:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

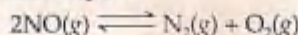
A expressão de equilíbrio é dada por:

$$K_{eq} = \frac{P_{N_2O_4}}{(P_{NO_2})^2} = 0{,}155 \quad (\text{a } 100\ ^\circ C) \qquad [15.13]$$

A Equação 15.13 é exatamente a recíproca da Equação 15.12. *A expressão da constante de equilíbrio para uma reação escrita em um sentido é a recíproca da escrita no sentido inverso.* Em conseqüência, o valor numérico da constante de equilíbrio para a reação em um sentido é recíproco àquele para a reação inversa. Ambas as expressões são igualmente válidas, mas não faz sentido dizer que a constante de equilíbrio entre NO_2 e N_2O_4 é 6,46 ou 0,155, a menos que indiquemos como a reação de equilíbrio está escrita e também especifiquemos a temperatura.

ANIMAÇÕES
NO_2, N_2O_4

COMO FAZER 15.3

(a) Escreva a expressão para K_{eq} para a seguinte reação:

$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

(b) Usando a informação de "Como fazer 15.2", determine o valor dessa constante de equilíbrio a 25 °C.

Solução

Análise: pede-se escrever uma expressão para a constante de equilíbrio e determinar o valor da constante de equilíbrio para o equilíbrio gasoso.

Planejamento: como antes, escrevemos a constante de equilíbrio como um quociente de produtos sobre reagentes, cada um elevado à potência que é igual ao seu coeficiente na equação balanceada. Podemos determinar o valor da constante de equilíbrio relacionando a expressão da constante de equilíbrio que escrevemos para essa reação com a expressão da constante de equilíbrio de "Como fazer 15.2".

Resolução: **(a)** Escrevendo os produtos sobre os reagentes, temos:

$$K_{eq} = \frac{P_{N_2} P_{O_2}}{(P_{NO})^2}$$

(b) A reação é exatamente o inverso da apresentada em "Como fazer 15.2". Portanto, tanto a expressão da constante de equilíbrio quanto o valor numérico da constante de equilíbrio são recíprocos aos de "Como fazer 15.2".

$$K_{eq} = \frac{P_{N_2} P_{O_2}}{(P_{NO})^2} = \frac{1}{1 \times 10^{-30}} = 1 \times 10^{30}$$

Independentemente da maneira como expressamos a constante de equilíbrio entre NO, N_2 e O_2, a 25 °C ele apresenta-se do lado que favorece N_2 e O_2.

PRATIQUE

Para a formação de NH_3 a partir de N_2 e H_2, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $K_{eq} = 4{,}34 \times 10^{-3}$ a 300 °C. Qual é o valor de K_{eq} para a reação inversa?

Resposta: $2{,}30 \times 10^2$

Outras maneiras de manipular as equações químicas e os valores de K_{eq}

Exatamente como os valores de K_{eq} das reações direta e inversa são recíprocos um ao outro, as constantes de equilíbrio das reações apresentadas de outras maneiras também estão relacionadas. Por exemplo, se fôssemos multiplicar o equilíbrio $N_2O_4 - NO_2$ original por 2, teríamos:

$$2N_2O_4(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g)$$

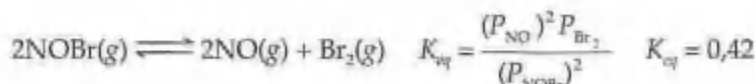
A expressão da constante de equilíbrio para essa equação é:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^4}{(P_{N_2O_4})^2}$$

que é simplesmente a expressão da constante de equilíbrio para a equação original, dada na Equação 15.11, ao quadrado. Como a nova expressão da constante de equilíbrio é igual à constante original ao quadrado, a nova constante de equilíbrio é igual à constante original ao quadrado, nesse caso $6{,}42^2 = 41{,}7$ (a 100 °C).

Algumas vezes, como em problemas nos quais utilizamos a lei de Hess (Seção 5.6), devemos usar as equações montadas em duas ou mais etapas. Obtemos a equação líquida somando as equações individuais e cancelando os termos idênticos. Considere as duas reações seguintes, suas expressões das constantes de equilíbrio e suas constantes de equilíbrio a 100 °C:

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g) \qquad K_{eq} = \frac{(P_{NO})^2 P_{Br_2}}{(P_{NOBr})^2} \qquad K_{eq} = 0{,}42$$

$$Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g) \qquad K_{eq} = \frac{(P_{BrCl})^2}{P_{Br_2} P_{Cl_2}} \qquad K_{eq} = 7{,}2$$

A soma dessas duas equações é:

$$2NOBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + 2BrCl(g)$$

e a expressão da constante de equilíbrio para a equação líquida é:

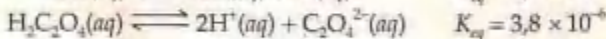
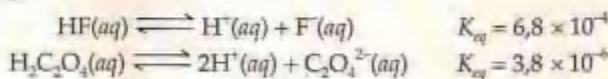
$$K_{eq} = \frac{(P_{NO})^2 (P_{BrCl})^2}{(P_{NOBr})^2 P_{Cl}{}^2}$$

Essa expressão da constante de equilíbrio é o produto das expressões para as etapas individuais. Como a expressão da constante de equilíbrio da equação líquida é o produto das duas expressões, sua constante de equilíbrio é o produto das duas constantes de equilíbrio individuais: $0{,}42 \times 7{,}2 = 3{,}0$.

Para resumir:

1. A constante de equilíbrio de uma reação no sentido inverso é o inverso da constante de equilíbrio da reação no sentido direto.
2. A constante de equilíbrio de uma reação multiplicada por um número é a constante de equilíbrio elevada à potência igual àquele número.
3. A constante de equilíbrio para uma reação líquida montada em duas etapas é o produto das constantes de equilíbrio para as etapas individuais.

COMO FAZER 15.4

Dada as seguintes informações:

$$HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq) \qquad K_{eq} = 6{,}8 \times 10^{-4}$$

$$H_2C_2O_4(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \qquad K_{eq} = 3{,}8 \times 10^{-6}$$

determine o valor da constante de equilíbrio para a seguinte reação:

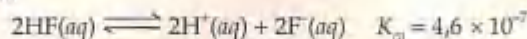
$$2HF(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2F^-(aq) + H_2C_2O_4(aq)$$

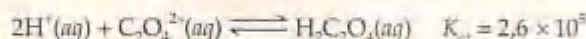
Solução

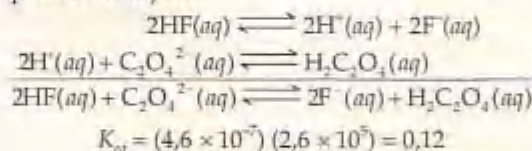
Análise: dadas duas equações e as constantes de equilíbrio correspondentes, pede-se determinar a constante de equilíbrio de uma terceira equação, relacionada com as duas primeiras.

Planejamento: não podemos simplesmente somar as duas primeiras equações para obter a terceira. Em vez disso, precisamos determinar como manipular as equações para chegar às etapas que somaremos para nos fornecer a equação desejada.

Resolução: *se multiplicarmos a primeira equação por 2 e alterarmos adequadamente a constante de equilíbrio (elevando-a ao quadrado), obteremos:*

$$2HF(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2F^-(aq) \quad K_{eq} = 4{,}6 \times 10^{-7}$$

Invertendo a segunda equação e fazendo a mudança adequada na constante de equilíbrio (tomando seu recíproco), obtemos:

$$2H^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq) \quad K_{eq} = 2{,}6 \times 10^{5}$$

Agora temos duas equações que, somadas, fornecem a equação líquida; podemos multiplicar os valores de K_{eq} individuais para obter a constante de equilíbrio desejada.

$$2HF(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2F^-(aq)$$
$$\underline{2H^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)}$$
$$2HF(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2F^-(aq) + H_2C_2O_4(aq)$$
$$K_{eq} = (4{,}6 \times 10^{-7})(2{,}6 \times 10^{5}) = 0{,}12$$

PRATIQUE

Dada a seguinte informação a 700 K, $K_{eq} = 54{,}0$ para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, e $K_{eq} = 1{,}04 \times 10^{-4}$ para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, determine o valor da constante de equilíbrio para a reação $2NH_3(g) + 3I_2(g) \rightleftharpoons 6HI(g) + N_2(g)$ a 700 K.

Resposta: $1{,}51 \times 10^{9}$

Unidades das constantes de equilíbrio

Você deve ter notado que nenhum dos valores de K_{eq} tem qualquer unidade associada a ele, mesmo que as pressões e concentrações que entram nas expressões de equilíbrio tenham unidades de atmosferas e mol por litro, respectivamente. Isso acontece porque os valores que substituímos na expressão de equilíbrio são na realidade *razões* entre pressão e pressão de referência, P_{ref}, ou entre a concentração molar e uma concentração de referência, c_{ref}. A pressão de referência, para as pressões expressas em atmosferas, é 1 atm. A concentração de referência, para a concentração expressa em concentração em quantidade de matéria, é 1 mol/L. Por exemplo, considere o equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$. A expressão da constante de equilíbrio para essa equação é dada pela Equação 15.11. Se fôssemos simplesmente substituir as pressões parciais na expressão, obteríamos um valor de K_{eq} com unidades de atm. Primeiro dividindo cada pressão parcial pela pressão de referência (1 atm), eliminamos as unidades de atmosferas e obtemos uma constante de equilíbrio que é adimensional.

$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2}/P_{ref})^2}{(P_{N_2O_4}/P_{ref})} \quad [15.14]$$

O mesmo vale para os equilíbrios aquosos. Simplesmente substituindo as concentrações molares na expressão da constante de equilíbrio para a formação de $Ag(NH_3)_2^+(aq)$ a partir de $Ag^+(aq)$ e $NH_3(aq)$ ("Como fazer 15.1") produziria uma constante de equilíbrio com unidade de $mol^{-2}\,L^2$. Entretanto, dividindo-se a princípio cada concentração por 1 mol/L elimina-se a unidade e fornece-nos a constante de equilíbrio adimensional desejada. Como cada grandeza usada na expressão da constante de equilíbrio é apresentada sem dimensão pela divisão por uma grandeza de referência, podemos usar as pressões parciais e as concentrações molares na mesma expressão, quando for o caso, como veremos na Seção 15.3. No restante deste livro, não mostraremos a divisão pela pressão ou concentração de referência explicitamente porque o respectivo valor numérico do resultado não varia.

15.3 Equilíbrios heterogêneos

Muitos equilíbrios, como o sistema hidrogênio–nitrogênio-amônia, envolvem todas as substâncias na mesma fase. Tais equilíbrios são chamados **equilíbrios homogêneos**. Em outros casos, as substâncias no equilíbrio estão em fases diferentes, dando origem aos **equilíbrios heterogêneos**. Como exemplo, considere a dissolução de cloreto de chumbo(II) ($PbCl_2$).

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad [15.15]$$

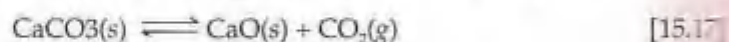
Esse sistema consiste em um sólido em equilíbrio com duas espécies aquosas. Se escrevermos a expressão da constante de equilíbrio para esse processo da maneira normal, obteremos:

$$K_{eq} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{[PbCl_2]} \quad [15.16]$$

Esse exemplo apresenta um problema que não encontramos anteriormente: como expressarmos a concentração de uma substância sólida? Apesar de ser possível expressar a concentração de um sólido em termos de mol por unidade de volume, fica claro ser desnecessário expressar a concentração de um sólido para o propósito de escrever as expressões das constantes de equilíbrio. Lembre-se da última seção: o que realmente é substituído em uma expressão de equilíbrio é uma razão entre a concentração (ou pressão parcial) e o valor de referência. O mesmo vale para substâncias puras, independentemente de elas serem sólidas ou líquidas, e a concentração de referência para qualquer substância pura é simplesmente a da substância pura mesmo. Conseqüentemente, a divisão pela concentração de referência para qualquer sólido puro ou líquido puro resulta em 1, tornando desnecessário que sólidos e líquidos apareçam na expressão da constante de equilíbrio. Portanto, *se um sólido ou um líquido puro está envolvido em um equilíbrio heterogêneo, sua concentração não é incluída na expressão da constante de equilíbrio para a reação.* Quando o solvente está envolvido no equilíbrio, sua concentração também é excluída da expressão da constante de equilíbrio, desde que as concentrações dos reagentes e produtos sejam baixas, de tal forma que o solvente seja praticamente uma substância pura. Entretanto, as pressões parciais de gases e as concentrações molares das substâncias em solução são incluídas nas expressões da constante de equilíbrio porque essas grandezas podem variar. Para resumir:

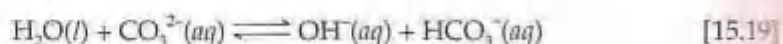
1. As pressões parciais dos gases são substituídas na expressão da constante de equilíbrio.
2. As concentrações molares das espécies dissolvidas são substituídas na expressão da constante de equilíbrio.
3. Os sólidos puros, os líquidos puros e os solventes não são incluídos na expressão da constante de equilíbrio.

Aplicando essas regras à decomposição do carbonato de cálcio:

$$CaCO3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \quad [15.17]$$

obtém-se a seguinte expressão da constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = P_{CO_2} \quad [15.18]$$

A Equação 15.18 nos diz que, a determinada temperatura, um equilíbrio entre $CaCO_3$, CaO e CO_2 sempre levarão à mesma pressão parcial de CO_2 desde que os três componentes estejam presentes. Como mostrado na Figura 15.9, teríamos a mesma pressão de CO_2 independentemente das quantidades relativas de CaO e $CaCO_3$. *Observe que mesmo que eles não apareçam na expressão da constante de equilíbrio, sólidos e líquidos puros participantes da reação devem estar presentes no equilíbrio.* Aplicando as regras a um equilíbrio envolvendo água como solvente,

$$H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + HCO_3^-(aq) \quad [15.19]$$

obtém-se a seguinte expressão da constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} \quad [15.20]$$

(a)

(b)

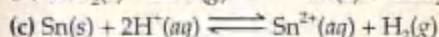
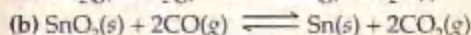
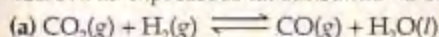
Figura 15.9 A decomposição de $CaCO_3$ é um equilíbrio heterogêneo. Na mesma temperatura a pressão de CO_2 no equilíbrio é a mesma nas duas jarras em forma de sino, mesmo que as quantidades relativas de $CaCO_3$ puro e CaO difiram enormemente entre si.

COMO FAZER 15.5

Escreva as expressões da constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações:

(a) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(l)$

(b) $SnO_2(s) + 2CO(g) \rightleftharpoons Sn(s) + 2CO_2(g)$

(c) $Sn(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$

Solução

Análise: dadas três equações químicas, todas para equilíbrios heterogêneos, pede-se escrever as expressões da constante de equilíbrio correspondente.

Planejamento: empregamos a lei da ação de massa, lembrando de omitir quaisquer sólidos puros, líquidos puros e solventes das expressões.

Resolução: (a) A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_{eq} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2} P_{H_2}}$$

Uma vez que a água aparece na reação como um líquido puro, sua concentração não aparece na expressão da constante de equilíbrio.

(b) A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_{eq} = \frac{(P_{CO_2})^2}{(P_{CO})^2}$$

Como SnO_2 e Sn são ambos sólidos puros, suas concentrações não aparecem na expressão da constante de equilíbrio.

(c) A expressão para a constante de equilíbrio é:

$$K_{eq} = \frac{[Sn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

Como Sn é um sólido puro, sua concentração não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Observe que tanto as concentrações em quantidade de matéria quanto as pressões parciais aparecem na mesma expressão.

PRATIQUE

Escreva as expressões da constante de equilíbrio para as reações **(a)** $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$, e **(b)** $Cr(s) + 3Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3Ag(s)$.

Respostas: **(a)** $K_{eq} = (P_{H_2})^4/(P_{H_2O})^4$; **(b)** $K_{eq} = [Cr^{3+}]/[Ag^+]^3$

COMO FAZER 15.6

Cada uma das seguintes misturas foi colocada em um recipiente fechado e deixada em repouso. Qual(is) das seguintes misturas é(são) capaz(es) de atingir o equilíbrio expresso pela Equação 15.17: **(a)** $CaCO_3$ puro; **(b)** CaO e uma pressão de CO_2 maior que o valor de K_{eq}; **(c)** um pouco de $CaCO_3$ e uma pressão de CO_2 maior que o valor de K_{eq}; **(d)** $CaCO_3$ e CaO?

Solução

Análise: perguntam-se quais das várias combinações de espécies podem estabelecer em equilíbrio entre o carbonato de cálcio e seus produtos de decomposição, óxido de cálcio e dióxido de carbono: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$.

Planejamento: para que o equilíbrio seja atingido, deve ser possível tanto para o processo direto quanto para o processo inverso ocorrer. Para que o processo direto ocorra, deve existir um pouco de carbonato de cálcio presente. Para que o inverso ocorra, deve existir tanto óxido de cálcio quanto dióxido de carbono. Em ambos os casos, os compostos necessários podem estar presentes inicialmente ou ser formados pela reação de outras espécies.

Resolução: o equilíbrio pode ser atingido em todos os casos exceto em (c), porque quantidades suficientes de sólidos estão presentes. Em (a) $CaCO_3$ simplesmente se decompõe, formando $CaO(s)$ e $CO_2(g)$ até que a pressão de equilíbrio de CO_2 seja atingida. Entretanto, deve haver $CaCO_3$ suficiente para permitir que a pressão de CO_2 atinja o equilíbrio. Em (b) CO_2 combina-se com CaO presente até que sua pressão diminua para o valor de equilíbrio. Não existe CaO presente em (c), logo o equilíbrio não pode ser atingido porque não existe uma maneira de a pressão de CO_2 diminuir até seu valor de equilíbrio (o que exigiria parte de CO_2 reagir com CaO). Em (d) a situação é basicamente a mesma que em (a): $CaCO_3$ decompõe-se até que o equilíbrio seja atingido. A presença de CaO no início não faz diferença.

PRATIQUE

Qual das seguintes substâncias – $H_2(g)$, $H_2O(g)$, $O_2(g)$ –, quando adicionadas a $Fe_3O_4(s)$ em um recipiente fechado, permitirá que o equilíbrio seja estabelecido na reação $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$?

Resposta: apenas $H_2(g)$.

15.4 Cálculo das constantes de equilíbrio

Uma das primeiras tarefas encontradas por Haber quando ele abordou o problema da síntese da amônia foi encontrar a ordem de grandeza da constante de equilíbrio para a síntese de NH_3 a várias temperaturas. Se o valor de K_{eq} para a Equação 15.6 fosse muito pequeno, a quantidade de NH_3 em uma mistura em equilíbrio seria pequena em relação às quantidades de N_2 e H_2. Isto é, se o equilíbrio se localiza muito distante à esquerda, seria impossível desenvolver uma síntese de amônia satisfatória.

Haber e seus colaboradores conseqüentemente avaliaram as constantes de equilíbrio para essa reação a várias temperaturas. O método que eles empregaram é semelhante ao descrito na construção da Tabela 15.1: começaram com várias misturas de N_2, H_2 e NH_3, deixaram as misturas atingirem o equilíbrio a uma temperatura específica e mediram as concentrações dos três gases no equilíbrio. Como as pressões parciais no equilíbrio de todos os produtos e reagentes são conhecidas, a constante de equilíbrio poderia ser calculada diretamente a partir da expressão da constante de equilíbrio.

COMO FAZER 15.7

Uma mistura de hidrogênio e nitrogênio em um recipiente de reação atinge o equilíbrio a 472 °C. A mistura de gases em equilíbrio foi analisada e descobriu-se que ela contém 7,38 atm de H_2, 2,46 atm de N_2 e 0,166 atm de NH_3. A partir desses dados calcule a constante de equilíbrio, K_{eq}, para:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Solução

Análise: dadas uma equação balanceada e as pressões parciais no equilíbrio, pede-se calcular o valor da constante de equilíbrio.

Planejamento: usando a equação balanceada, escrevemos a expressão da constante de equilíbrio. A seguir substituímos as pressões parciais na expressão e achamos o valor de K_{eq}.

Resolução:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(0{,}166)^2}{(2{,}46)(7{,}38)^3} = 2{,}79 \times 10^{-5}$$

PRATIQUE

Encontra-se que uma solução aquosa de ácido acético tem as seguintes concentrações no equilíbrio a 25 °C: $[HC_2H_3O_2] = 1{,}65 \times 10^{-2}$ mol/L; $[H^+] = 5{,}44 \times 10^{-4}$ mol/L e $[C_2H_3O_2^-] = 5{,}44 \times 10^{-4}$ mol/L. Calcule a constante de equilíbrio, K_{eq}, para a ionização do ácido acético a 25 °C. (Seção 4.3)

Resposta: $1{,}79 \times 10^{-5}$

Geralmente não sabemos as concentrações no equilíbrio de todas as espécies químicas em um equilíbrio. Entretanto, se conhecemos a concentração no equilíbrio de no mínimo uma espécie, podemos geralmente usar a estequiometria da reação para deduzir as concentrações no equilíbrio das outras espécies na equação química. Usaremos o seguinte procedimento para fazer isso:

1. Tabelar as concentrações iniciais e no equilíbrio de todas as espécies na expressão da constante de equilíbrio.
2. Para as espécies que tanto a concentração inicial quanto a concentração no equilíbrio são conhecidas, calculamos a variação na concentração que ocorre à medida que o sistema atinge o equilíbrio.
3. Use a estequiometria da reação (isto é, use os coeficientes na equação química balanceada) para calcular as variações na concentração para todas as outras espécies no equilíbrio.
4. A partir das concentrações iniciais e das variações na concentração, calcule as concentrações no equilíbrio. Estas são usadas para avaliar a constante de equilíbrio.

Ilustramos o procedimento no "Como fazer 15.8".

COMO FAZER 15.8

Dissolve-se uma quantidade de amônia suficiente em 5,00 litros de água a 25 °C para produzir uma solução de 0,0124 mol/L de amônia. A solução é mantida até que atinja o equilíbrio. A análise da mistura em equilíbrio mostra que a concentração de OH^- é $4,64 \times 10^{-4}$ mol/L. Calcule a K_{eq} a 25 °C para a reação.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Solução

Análise: dadas a concentração inicial de amônia e uma concentração no equilíbrio de um de seus produtos de dissociação pede-se determinar o valor da constante de equilíbrio para a dissociação da amônia em água.

Planejamento: construímos uma tabela para encontrar as concentrações no equilíbrio de todas as espécies e usamos as concentrações para calcular a constante de equilíbrio.

Resolução: em primeiro lugar, tabelamos as concentrações iniciais e no equilíbrio conhecidas de todas as espécies na expressão da constante de equilíbrio. Proporcionamos também espaço na tabela para listar as variações nas concentrações. Como mostrado, é conveniente usar a equação química como cabeçalho para a tabela. Observe que não existem entradas na coluna abaixo da água porque esta é um solvente e não aparece na expressão da constante de equilíbrio:

	$NH_3(aq)$ +	$H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq)$ +	$OH^-(aq)$
Inicial	0,0124 mol/L		0 mol/L	0 mol/L
Variação				
Equilíbrio				$4,64 \times 10^{-4}$ mol/L

Em segundo lugar, calculamos a variação na concentração de OH^- usando os valores inicial e do equilíbrio. A variação é a diferença entre os valores inicial e do equilíbrio, $4,64 \times 10^{-4}$ mol/L.

Em terceiro lugar, usamos a estequiometria da reação para calcular as variações das outras espécies. A equação química balanceada indica que, para cada mol de OH^- formado, 1 mol de NH_3 deve ser consumido. Portanto, a quantidade de NH_3 consumida é também $4,64 \times 10^{-4}$ mol/L. A mesma linha de raciocínio fornece a quantidade de NH_4^+ produzida, que também é $4,64 \times 10^{-4}$ mol/L.

Em quarto lugar, calculamos as concentrações no equilíbrio, usando as concentrações iniciais e as variações. A concentração de NH_3 no equilíbrio é a concentração inicial menos a que foi consumida:

$$[NH_3] = 0,0124 \text{ mol/L} - 4,64 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 0,01194 \text{ mol/L} \text{ (com um algarismo significativo extra)}$$

Analogamente, a concentração de NH_4^+ no equilíbrio é:

$$[NH_4^+] = 0 \text{ mol/L} + 4,64 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 4,64 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

A tabela completa agora se parece com a que segue:

	$NH_3(aq)$ +	$H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq)$ +	$OH^-(aq)$
Inicial	0,0124 mol/L		0 mol/L	0 mol/L
Variação	$-4,64 \times 10^{-4}$ mol/L		$+4,64 \times 10^{-4}$ mol/L	$+4,64 \times 10^{-4}$ mol/L
Equilíbrio	0,0119 mol/L		$4,64 \times 10^{-4}$ mol/L	$4,64 \times 10^{-4}$ mol/L

Finalmente, agora que cohecemos a concentração no equilíbrio para cada reagente e produto, podemos usar a expressão da constante de equilíbrio para calcular a constante de equilíbrio.

$$K_{eq} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(4,64 \times 10^{-4})^2}{(0,0119)} = 1,81 \times 10^{-5}$$

Comentário: o mesmo método pode ser aplicado para problemas de equilíbrio gasosos. As pressões parciais são facilmente usadas ao entrar na tabela em lugar das concentrações molares.

PRATIQUE

O trióxido de enxofre decompõe-se a alta temperatura em um recipiente selado: $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$. Inicialmente o recipiente é abastecido a 1.000 K com $SO_3(g)$ a uma pressão parcial de 0,500 atm. No equilíbrio a pressão parcial de SO_3 é 0,200 atm. Calcule o valor de K_{eq} a 1.000 K.

Resposta: 0,338

15.5 Aplicações das constantes de equilíbrio

Vimos que a ordem de grandeza de K_{eq} indica a extensão na qual uma reação prosseguirá. Se K_{eq} é muito pequena (isto é, muito menor que 1), a mistura em equilíbrio conterá basicamente só reagentes. A constante de equilíbrio também permite-nos (1) determinar o sentido no qual uma mistura de reação prosseguirá para atingir o equilíbrio e (2) calcular as concentrações de reagentes e produtos quando o equilíbrio foi atingido.

Determinando o sentido de reação

Suponha que coloquemos uma mistura de 2,0 mol de H_2, 1,00 mol de N_2 e 2,00 mol de NH_3 em um recipiente de 1,00 L a 472 °C. N_2 e H_2 reagirão para formar mais NH_3? Nessa instância devemos primeiro calcular a pressão parcial inicial de cada espécie, usando a equação de gás ideal.

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = \frac{(2,00 \text{ mols})(0,0821 \text{ L atm/mol K } (745 \text{ K})}{1,00\text{L}} = 122 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V} = \frac{(1,00 \text{ mol})(0,0821 \text{ L atm/mol K } (745 \text{ K})}{1,00\text{L}} = 61,2 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}RT}{V} = \frac{(2,00 \text{ mols})(0,0821 \text{ L atm/mol K } (745 \text{ K})}{1,00\text{L}} = 122 \text{ atm}$$

Figura 15.10 As ordens de grandeza relativas do quociente de reação Q e da constante de equilíbrio K_{eq} indicam como varia o sentido da reação à medida que ela tende ao equilíbrio. Se Q for menor que K_{eq}, a reação prossegue da esquerda para a direita até que $Q = K_{eq}$. Quando $Q = K_{eq}$, a reação está em equilíbrio e não tem tendência a variar. Se Q é maior que K_{eq}, a reação prossegue da direita para a esquerda até que $Q = K_{eq}$.

Se inserirmos as pressões parciais de N_2, H_2 e NH_3 na expressão da constante de equilíbrio, temos:

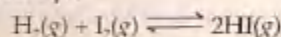
$$\frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{NH_2})^3} = \frac{(122)^2}{(61,2)(122)^3} = 1,34 \times 10^{-4}$$

De acordo com "Como fazer 15.7", $K_{eq} = 2,79 \times 10^{-5}$ a essa temperatura. Conseqüentemente, o quociente $P^2_{NH_3}/P_{N_2}P^3_{H_2}$ precisará diminuir de $1,34 \times 10^{-4}$ para $2,79 \times 10^{-5}$ para que o sistema atinja o equilíbrio. Essa variação pode acontecer apenas se a pressão parcial de NH_3 diminuir e as pressões de N_2 e H_2 aumentarem. Assim, a reação prossegue no sentido do equilíbrio pela formação de N_2 e H_2 a partir de NH_3, isto é, a reação prossegue da direita para a esquerda.

Quando substituímos as pressões parciais ou concentrações dos produtos e reagentes na expressão da constante de equilíbrio, o resultado é conhecido como **quociente da reação**, representado pela letra Q. *O quociente da reação será igual à constante de equilíbrio, K_{eq}, apenas se o sistema estiver em equilíbrio: $Q = K_{eq}$ apenas no equilíbrio.* Temos visto que quando $Q > K_{eq}$, as substâncias do lado direito da equação química reagirão para formar as substâncias da esquerda; a reação caminha da direita para a esquerda ao se aproximar do equilíbrio. Contrariamente, se $Q < K_{eq}$, a reação atingirá o equilíbrio formando mais produtos; ela caminha da esquerda para a direita. Essas relações estão resumidas na Figura 15.10.

COMO FAZER 15.9

A 448 °C a constante de equilíbrio, K_{eq}, para a reação

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

é 51. Determine como a reação prosseguirá para atingir o equilíbrio a 448 °C se começarmos com $2,0 \times 10^{-2}$ mol de HI, $1,0 \times 10^{-2}$ mol de H_2 e $3,0 \times 10^{-2}$ mol de I_2 em um recipiente de 2,00 L.

Solução

Análise: dados o volume e as quantidades molares das espécies em uma reação, pede-se determinar em qual sentido a reação deve prosseguir para atingir o equilíbrio.

Planejamento: podemos determinar as pressões parciais iniciais de todas as espécies a partir das informações dadas. Podemos, em seguida, substituir as pressões parciais iniciais na expressão da constante de equilíbrio para calcular o quociente da reação, Q. A comparação das ordens de grandeza da constante de equilíbrio, que foi dada, e o quociente da reação nos revelarão em qual sentido a reação prosseguirá.

Resolução: as pressões iniciais são:

$$P_{HI} = \frac{n_{HI}RT}{V} = \frac{(2,0 \times 10^{-2}\text{ mol})(0,0821\text{ L atm/mol K }(721\text{ K})}{2,00\text{L}} = 0,592\text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = \frac{(1,0 \times 10^{-2}\text{ mol})(0,0821\text{ L atm /mol K }(721\text{ K})}{2,00\text{L}} = 0,296\text{ atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}RT}{V} = \frac{(3,00 \times 10^{-2}\text{ mol})(0,0821\text{ L atm/mol K }(721\text{ K})}{2,00\text{L}} = 0,888\text{ atm}$$

O quociente da reação é:

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = \frac{(0,592)^2}{(0,296)(0,888)} = 1,3$$

Como $Q < K_{eq}$, a pressão parcial de HI deve aumentar e as pressões parciais de H_2 e I_2 devem diminuir para que o equilíbrio seja atingido; a reação prosseguirá da esquerda para a direita.

PRATIQUE

A 1.000 K o valor de K_{eq} para a reação $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ é 0,338. Calcule o valor de Q, determinado o sentido no qual a reação prosseguirá em direção ao equilíbrio se as pressões parciais dos reagentes forem $P_{SO_3} = 0,16$ atm; $P_{SO_2} = 0,41$ atm; $P_{O_2} = 2,5$ atm.

Resposta: $Q = 16$; $Q > K_{eq}$, logo a reação prosseguirá da direita para a esquerda, formando mais SO_3.

Cálculo das concentrações no equilíbrio

Os químicos com freqüência precisam calcular as quantidades de reagentes e produtos presentes no equilíbrio. A abordagem na resolução de problemas desse tipo é similar à que usamos para avaliar as constantes de equilíbrio: tabelamos as pressões parciais ou concentrações iniciais, as variações que ocorrem e as pressões ou concentrações finais. Geralmente terminamos usando a expressão da constante de equilíbrio para derivar uma equação que deve ser resolvida para uma quantidade desconhecida, como demonstrado em "Como fazer 15.10".

COMO FAZER 15.10

Para o processo de Haber, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $K_{eq} = 1,45 \times 10^{-5}$ a 500 °C. Em uma mistura em equilíbrio dos três gases a 500 °C, a pressão parcial de H_2 é 0,928 atm e a pressão parcial de N_2 é 0,432 atm. Qual é a pressão parcial de NH_3 nessa mistura no equilíbrio?

Solução

Análise: dadas a constante de equilíbrio e as pressões parciais no equilíbrio dos reagentes na equação, pede-se calcular a pressão parcial do produto no equilíbrio.

Planejamento: podemos igualar a constante de equilíbrio, que foi dada, à expressão da constante de equilíbrio e substituir as pressões parciais que conhecemos. Dessa forma, podemos calcular a única incógnita na equação.

Resolução: como a mistura está em equilíbrio, não precisamos nos preocupar com as concentrações iniciais. Tabelamos as pressões no equilíbrio como a seguir:

	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NH_3(g)$
Pressão no equilíbrio (atm):	0,432	0,928	x

Uma vez que não sabemos a pressão de NH_3 no equilíbrio, representamo-la pela variável x. No equilíbrio as pressões devem satisfazer à expressão da constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{x^2}{(0,432)(0,938)^3} = 1,45 \times 10^{-5}$$

Agora rearranjamos a equação para calcular x:

$$x^2 = (1,45 \times 10^{-5})\,(0,432)\,(0,928)^3 = 5,01 \times 10^{-6}$$

$$x^2 = \sqrt{5,01 \times 10^{-6}} = 2,24 \times 10^{-3}\text{ atm} = P_{NH_3}$$

Comentário: podemos sempre conferir a resposta usando-a para recalcular o valor da constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{(22,4 \times 10^{-3})^2}{(0,432)(0,928)^3} = 1,45 \times 10^{-5}$$

PRATIQUE

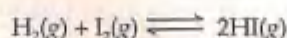
A 500 K a reação $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ tem $K_{eq} = 0,497$. Em uma mistura em equilíbrio a 500 K, a pressão parcial de PCl_5 é 0,860 atm e a pressão parcial de PCl_3 é 0,350 atm. Qual é a pressão parcial de Cl_2 na mistura em equilíbrio?

Resposta: 1,22 atm

Em muitas situações saberemos o valor da constante de equilíbrio e as quantidades iniciais de todas as espécies. Devemos, portanto, calcular as quantidades no equilíbrio. Isso geralmente requer tratar a variação na pressão parcial ou concentração como uma variável à medida que o equilíbrio é atingido. A estequiometria da reação fornece a relação entre as variações nas quantidades de todos os reagentes e produtos, como ilustrado a seguir.

COMO FAZER 15.11

Um frasco de 1,000 L é preenchido com 1,000 mol de H_2 e 2,000 mols de I_2 a 448 °C. O valor da constante de equilíbrio, K_{eq}, para a reação:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

a 448 °C é 50,5. Quais são as pressões parciais de H_2, I_2 e HI no frasco no equilíbrio?

Solução

Análise: dados volume, constante de equilíbrio e quantidades de matéria iniciais dos reagentes para um equilíbrio, pede-se calcular as pressões parciais no equilíbrio de todas as espécies.

Planejamento: nesse caso, diferentemente de "Como fazer 15.10", não foram dadas quaisquer pressões parciais no equilíbrio. O procedimento é similar em muitos aspectos ao delineado em "Como fazer 15.8".

Resolução: primeiro, calculamos as pressões parciais iniciais de H_2 e I_2:

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = \frac{(1,000 \text{ mol})(0,0821 \text{ L atm /mol K } (721 \text{ K})}{1,00\text{L}} = 59,19 \text{ atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2}RT}{V} = \frac{(2,000 \text{ mols})(0,0821 \text{ L atm/mol K } (721 \text{ K})}{1,00\text{L}} = 118,4 \text{ atm}$$

Em segundo lugar, construímos uma tabela na qual colocamos as pressões parciais iniciais:

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
Inicial	59,19 atm	118,4 atm	0 mol/L
Variação			
Equilíbrio			

Em terceiro lugar, usamos a estequiometria da equação química para determinar as variações nas pressões parciais que ocorrem à medida que o equilíbrio prossegue. As pressões parciais de H_2 e I_2 diminuirão à medida que o equilíbrio for estabelecido, e a pressão parcial de HI aumentará. Vamos representar a variação na pressão parcial de H_2 pela variável x. A equação química balanceada nos diz a relação entre as variações nas pressões parciais dos três gases:

Para cada x atm que reage, x atm de I_2 são consumidos, e $2x$ atm de HI são produzidos.

Em quarto lugar, usamos as pressões parciais e as variações nas pressões parciais, como ditado pela estequiometria, para expressar as pressões parciais no equilíbrio. Com todas as entradas, agora temos a seguinte tabela:

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
Inicial	59,19 atm	118,4 atm	0 atm
Variação	$-x$ *atm*	$-x$ *atm*	$+2x$ *atm*
Equilíbrio	$59,19 - x$ atm	$118,4 - x$ atm	$2x$ atm

Em quinto lugar, substituímos as pressões parciais no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio e calculamos a única incógnita, x:

$$K_{eq} = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2}P_{I_2}} = \frac{(2x)^2}{(59,19 - x)(118,4 - x)} = 50,5$$

Se você tem uma calculadora que resolve equações, pode resolver essa diretamente para x. Caso contrário, expanda essa equação para obter uma equação quadrática em x:

$$4x^2 = 50{,}5\,(x^2 - 177{,}6x + 7{,}01 \times 10^3)$$
$$46{,}5x^2 - 8{,}97 \times 10^3 x + 3{,}54 \times 10^5 = 0$$

A resolução dessa equação quadrática (Apêndice A.3) leva a duas soluções para x:

$$x = \frac{-(-8{,}97 \times 10^3) \pm \sqrt{(-8{,}97 \times 10^3)^2 - 4(46{,}5)(3{,}54 \times 10^5)}}{2(46{,}5)} = 137{,}6 \text{ ou } 55{,}3$$

Quando substituímos a primeira dessas soluções, $x = 137{,}6$, nas expressões para pressões parciais no equilíbrio, encontramos pressões parciais *negativas* de H_2 e I_2. Uma pressão parcial negativa não tem significado químico, logo rejeitamos essa solução. Usamos a outra solução, $x = 55{,}3$, para encontrar as pressões parciais no equilíbrio:

$$P_{H_2} = 59{,}19 - x = 3{,}85 \text{ atm}$$
$$P_{I_2} = 118{,}4 - x = 63{,}1 \text{ atm}$$
$$P_{HI} = 2x = 110{,}6 \text{ atm}$$

Conferência: podemos conferir a solução colocando esses números na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2} P_{I_2}} = \frac{(110{,}6)^2}{(3{,}85)(63{,}1)} = 50{,}4$$

Comentário: sempre que usarmos a equação quadrática para resolver um problema de equilíbrio, uma das soluções não terá significado químico e será rejeitada.

PRATIQUE

Para a equação, $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, a constante de equilíbrio, K_{eq}, tem valor de 0,497 a 500 K. Um cilindro de gás a 500 K é carregado com $PCl_5(g)$ a uma pressão inicial de 1,66 atm. Quais são as pressões no equilíbrio de PCl_5, PCl_3 e Cl_2 a essa temperatura?

Resposta: $P_{PCl_5} = 0{,}967$ atm; $P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = 0{,}693$ atm

15.6 Princípio de Le Châtelier

No desenvolvimento de seu processo para produzir amônia a partir de N_2 e H_2, Haber buscou os fatores que poderiam ser variados para aumentar o rendimento de NH_3. Usando os valores da constante de equilíbrio a várias temperaturas, ele calculou as quantidades de NH_3 formadas no equilíbrio sob várias condições. Alguns de seus resultados são mostrados na Figura 15.11. Observe que a porcentagem de NH_3 presente no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da pressão. Podemos entender esses efeitos em termos de um princípio apresentado primeiro por Henri-Louis Le Châtelier (1850–1936), químico industrial francês. O **princípio de Le Châtelier** pode ser exposto como segue: *se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma variação na temperatura, pressão ou concentração de um dos componentes, o sistema deslocará sua posição de equilíbrio de tal forma a neutralizar o efeito do distúrbio.*

Nesta seção usaremos o princípio de Le Châtelier para fazer suposições qualitativas sobre a resposta de um sistema em equilíbrio às diversas variações nas condições externas. Consideraremos três maneiras pelas quais um equilíbrio químico pode ser perturbado: (1) adição ou remoção de um reagente ou produto, (2) variação da pressão e (3) variação da temperatura.

Variação nas concentrações de reagente ou produto

Um sistema em equilíbrio é um estado dinâmico; os processos direto e inverso estão ocorrendo a velocidades iguais e o sistema está em estado de balanço. A alteração das condições do sistema pode perturbar o estado de balanço. Se isso ocorre, o equilíbrio desloca-se até que um novo estado de balanço seja atingido. O princípio de Le Châtelier afirma que o deslocamento será no sentido que minimize ou reduza o efeito da variação. Conseqüentemente, *se um sistema químico está em equilíbrio e adicionamos uma substância (um reagente ou um produto), a reação se deslocará de tal forma a restabelecer o equilíbrio pelo consumo de parte da substância adicionada. Contrariamente, a remoção de uma substância fará com que a reação se mova no sentido que formar mais daquela substância.*

Como um exemplo, considere uma mistura de N_2, H_2 e NH_3 em equilíbrio:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

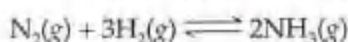
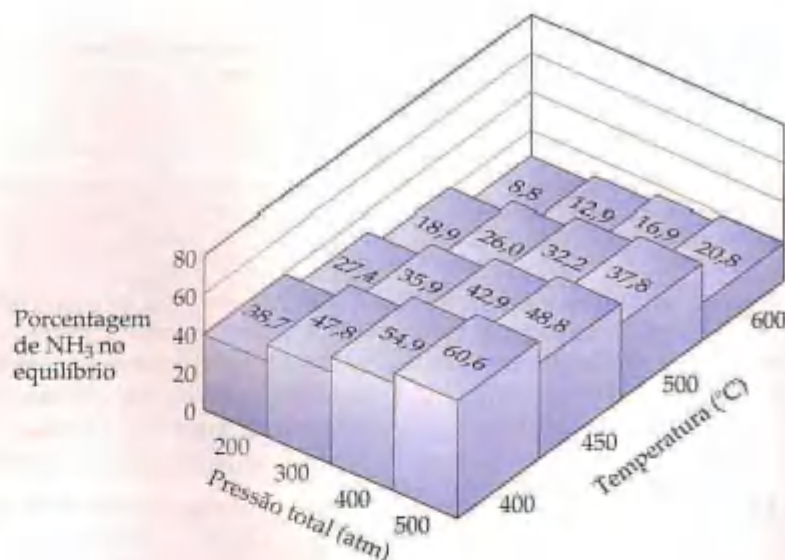



Figura 15.11 Gráfico dos efeitos da temperatura e da pressão total na porcentagem de amônia presente em uma mistura em equilíbrio de N_2, H_2 e NH_3. Cada mistura foi produzida começando com uma mistura molar de 3 : 1 de H_2 e N_2.

A adição de H_2 fará com que o sistema se desloque de forma a reduzir a concentração recentemente aumentada de H_2. Isso pode ocorrer apenas pelo consumo de H_2 e simultaneamente pelo consumo de N_2 para formar mais NH_3. Essa situação é ilustrada na Figura 15.12. A adição de mais N_2 na mistura em equilíbrio de forma equivalente faz com que o sentido da reação se desloque em direção à formação de mais NH_3. A remoção de NH_3 também permite um deslocamento no sentido da produção de mais NH_3, enquanto a *adição* de NH_3 ao sistema no equilíbrio ocasionaria que as concentrações deslocassem no sentido que reduzisse a maior concentração de NH_3, isto é, parte da amônia adicionada se decomporia para formar N_2 e H_2.

Na reação de Haber, a remoção de NH_3 da mistura de N_2, H_2 e NH_3 em equilíbrio faz com que a reação se desloque da esquerda para a direita para formar mais NH_3. Se NH_3 pode ser removido continuamente, o rendimento de NH_3 a partir da reação de Haber pode ser aumentado dramaticamente. Na produção industrial da amônia, NH_3 é continuamente removido, liquefazendo-a seletivamente; o ponto de ebulição de NH_3 (–33 °C) é muito mais alto que o de N_2 (–196 °C) e de H_2 (–253 °C). NH_3 é removido, e N_2 e H_2 reagem entre si para formarem mais NH_3, como mostrado no diagrama na Figura 15.13. A reação, nesse sentido, ocorre até se completar.

Efeitos das variações de volume e pressão

Se um sistema está em equilíbrio e seu volume é diminuído, ocasionando aumento de sua pressão total, o princípio de Le Châtelier indica que o sistema responderá deslocando sua posição de equilíbrio para reduzir a pressão. Um sistema pode reduzir sua pressão diminuindo o número total de moléculas de gás (menos moléculas de gás exercem menor pressão). Assim, à temperatura constante, *a redução do volume de uma mistura gasosa em equilíbrio faz*

Figura 15.12 Quando H_2 é adicionado à mistura em equilíbrio de N_2, H_2 e NH_3, uma parte de H_2 reage com N_2 para formar NH_3, conseqüentemente estabelecendo uma nova posição de equilíbrio.

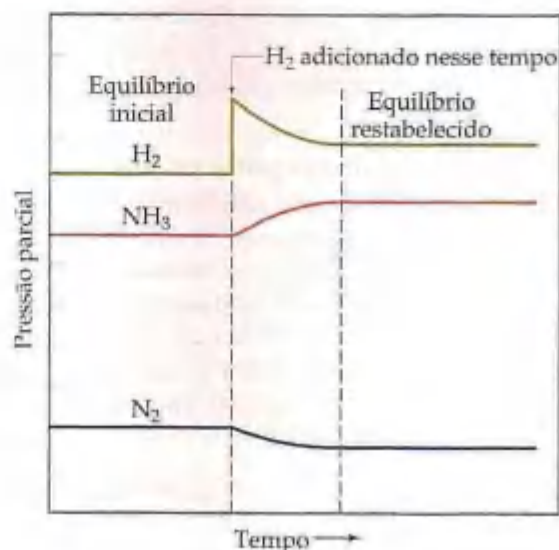
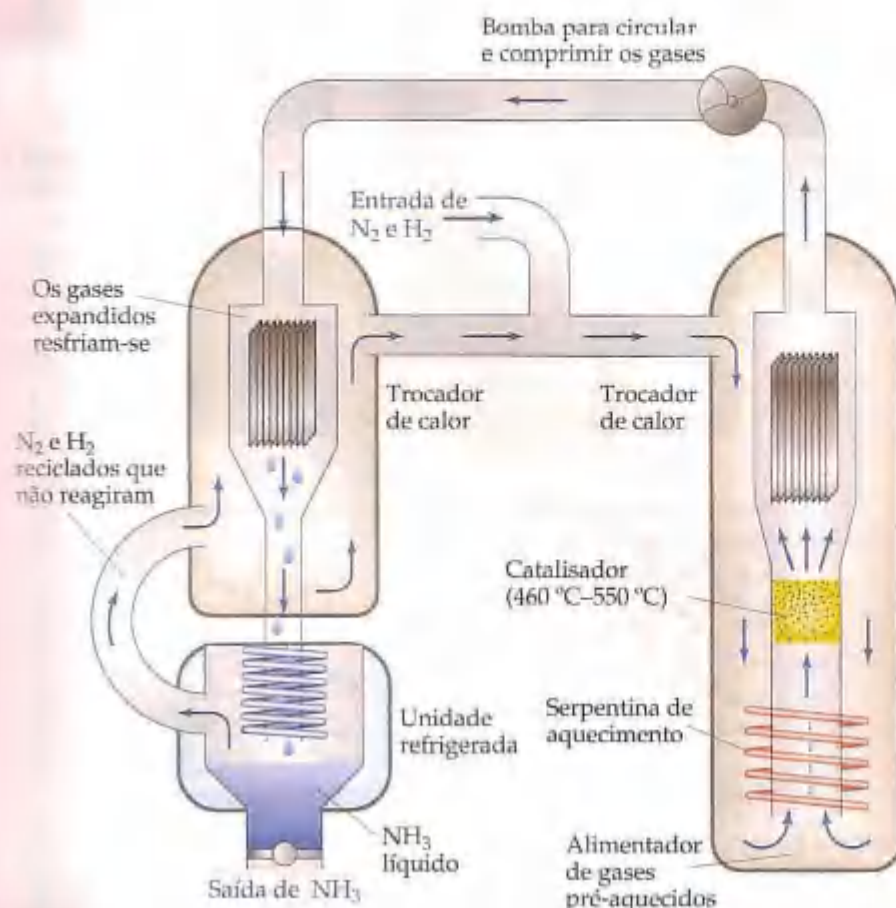



Figura 15.13 Diagrama esquemático resumindo a produção industrial de amônia. Os gases N_2 e H_2 que entram são aquecidos a aproximadamente 500 °C e passam sobre um catalisador. A mistura de gás resultante se expande e esfria, provocando a liquefação de NH_3. Os gases N_2 e H_2 que não reagiram são reciclados.

com que o sistema se desloque no sentido de reduzir o número de moléculas de gás. Contrariamente, o aumento do volume causa um deslocamento no sentido de produzir mais moléculas de gás.

Por exemplo, vamos considerar o equilíbrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, que mostramos na Figura 15.2. O que acontece se a pressão total de uma mistura em equilíbrio aumentar pela diminuição do volume como mostrado nas fotos em seqüência na Figura 15.14? De acordo com o princípio de Le Châtelier, esperamos que o equilíbrio se desloque para o lado que reduz a quantidade total de matéria de gás, que está no lado dos reagentes, nesse caso. Conseqüentemente, esperamos que o NO_2 seja convertido em N_2O_4 à medida que o equilíbrio seja restabelecido. A princípio, a compressão da mistura de gases provoca um aumento na temperatura. Veremos em breve que como a conversão de N_2O_4 a NO_2 é endotérmica, $\Delta H = +58{,}02$ kJ (Seção 5.4), o aumento da temperatura favorece a formação de NO_2. Na realidade, vemos que a mistura de gás inicialmente escurece, indicando que o equilíbrio foi deslocado para a direita. Entretanto, à proporção que a temperatura cai para seu valor original, o equilíbrio desloca-se de volta para N_2O_4, fazendo com que a mistura de gás fique mais clara. É importante notar que a cor da mistura de gás na Figura 15.14(c), após compressão e subseqüente resfriamento, é tão clara quanto a cor na Figura 15.14(a). Isso porque a pressão aumenta, como esperado, ocasionando o deslocamento do equilíbrio em favor de N_2O_4 incolor.

Para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, existem 2 mols de gás de um lado da equação química ($2NH_3$) e 4 mol de gás à esquerda ($1N_2 + 3H_2$). Conseqüentemente, um aumento na pressão (diminuição do volume) leva à formação de mais NH_3, como indicado na Figura 15.11; a reação desloca-se no sentido do lado com menos moléculas de gás. No caso da reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, a quantidade de matéria de produtos gasosos (dois) é igual à quantidade de matéria de reagentes gasosos; dessa forma, a variação na pressão não influenciará a posição do equilíbrio.

Tenha em mente que as variações de pressão–volume *não* afetam o valor de K_{eq} desde que a temperatura permaneça constante. Em vez disso, elas variam as pressões parciais das substâncias gasosas. Em "Como fazer 15.7", calculamos K_{eq} para uma mistura em equilíbrio a 472 °C que continha 7,38 atm de H_2, 2,46 atm de N_2 e 0,166 atm de NH_3. O valor de K_{eq} é $2{,}79 \times 10^{-5}$. Considere o que acontece se de repente reduzirmos o volume do sistema pela metade. Se não existisse deslocamento no equilíbrio, essa variação de volume faria com que as pressões parciais de

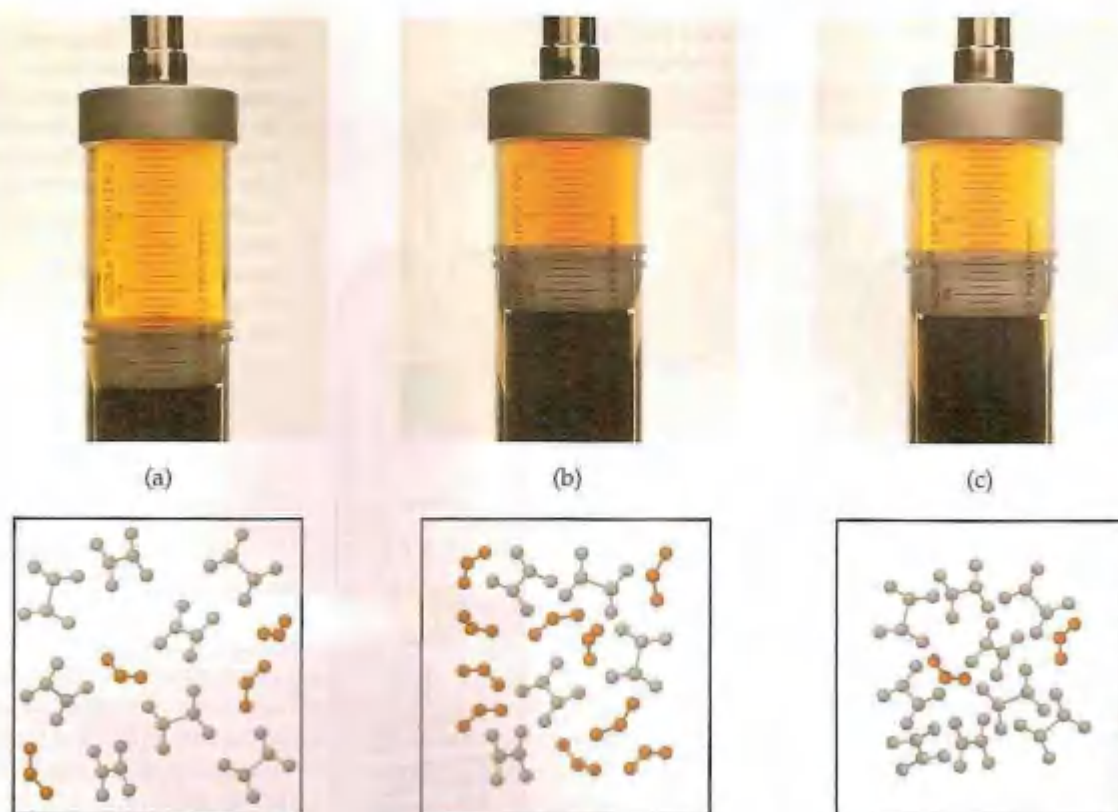



Figura 15.14 (a) Uma mistura em equilíbrio de $NO_2(g)$ marrom (vermelho) e $N_2O_4(g)$ incolor (cinza) mantidos em uma seringa vedada. (b) O volume e, conseqüentemente, a pressão são variados movendo-se o êmbolo. A compressão da mistura aumenta temporariamente sua temperatura, fazendo o equilíbrio deslocar-se no sentido da produção de NO_2 e fazendo com que a mistura escureça. (c) Quando a mistura retorna à sua temperatura original, a cor é tão clara quanto aquela em (a) porque a formação de $N_2O_4(g)$ é favorecida pelo aumento da pressão.

todas as substâncias dobrassem, fornecendo $P_{H_2} = 14{,}76$ atm, $P_{N_2} = 4{,}92$ atm e $P_{NH_3} = 0{,}332$ atm. O quociente da reação não mais seria igual à constante de equilíbrio.

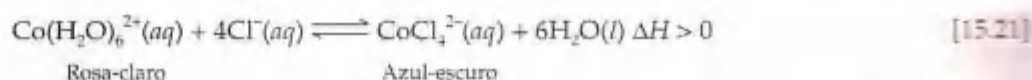
$$Q = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2}(P_{H_2})^3} = \frac{(0{,}332)^2}{(4{,}92)(14{,}76)^3} = 6{,}97 \times 10^{-6} \neq K_{eq}$$

Como $Q < K_{eq}$, o sistema não está mais em equilíbrio. O equilíbrio será restabelecido ao aumentar para P_{NH_3} e diminuindo-se P_{N_2} e P_{H_2} até que $Q = E_{eq} = 2{,}79 \times 10^{-5}$. Conseqüentemente, o equilíbrio desloca-se para a direita, como previsto pelo princípio de Le Châtelier.

É possível variar a pressão total do sistema sem variar seu volume. Por exemplo, a pressão aumenta se quantidades adicionais de quaisquer dos reagentes forem adicionadas ao sistema. Já vimos como lidar com uma variação na concentração de um reagente ou produto. A pressão total no recipiente de reação também será aumentada pela adição de um gás que não estiver envolvido no equilíbrio. Por exemplo, o argônio pode ser adicionado ao sistema da amônia em equilíbrio. O argônio não alteraria as pressões parciais de nenhum dos reagentes e, portanto, não provocaria um deslocamento no equilíbrio.

Efeito das variações de temperatura

As variações nas concentrações ou pressões parciais provocam deslocamentos no equilíbrio sem variação no valor da constante de equilíbrio. Em contraste, quase toda constante de equilíbrio varia no valor à medida que a temperatura varia. Por exemplo, considere o seguinte equilíbrio, estabelecido quando o cloreto de cobalto(II) ($CoCl_2$) é dissolvido em ácido clorídrico, $HCl(aq)$:

$$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(l) \quad \Delta H > 0 \qquad [15.21]$$

Rosa-claro Azul-escuro

A formação de $CoCl_4^{2-}$ a partir de $Co(H_2O)_6^{2+}$ é um processo endotérmico. Abordaremos o significado dessa variação de entalpia brevemente. Como $Co(H_2O)_6^{2+}$ é rosa e $CoCl_4^{2-}$ é azul, a posição desse equilíbrio é rapidamente evidenciada a partir da cor da solução. A Figura 15.15(a) mostra uma solução à temperatura ambiente de $CoCl_2$ em HCl(*aq*). Tanto $Co(H_2O)_6^{2+}$ quanto $CoCl_4^{2-}$ estão presentes em quantidades significativas na solução; a cor violeta resulta da presença tanto dos íons rosa quanto dos íons azuis. Quando a solução é aquecida (Figura 15.15(b)), ela torna-se azul intensa, indicando que o equilíbrio foi deslocado para formar mais $CoCl_4^{2-}$. O resfriamento da solução, como mostrado na Figura 15.15(c), leva a uma solução mais rósea, indicando que o equilíbrio foi deslocado para produzir mais $Co(H_2O)_6^{2+}$. Como explicar a dependência desse equilíbrio com a temperatura?

Podemos deduzir as regras para a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura aplicando o princípio de Le Châtelier. Uma maneira simples de fazer isso é tratar o calor como se ele fosse um reagente químico. Em uma reação endotérmica podemos considerar o calor como um reagente, enquanto em uma reação exotérmica podemos considerá-lo um produto.

Endotérmica: Reagentes + *calor* $\rightleftharpoons$ produtos

Exotérmica: Reagentes $\rightleftharpoons$ produtos + *calor*

(a) À temperatura ambiente tanto os íons rosa $Co(H_2O)_6^{2+}$ quanto os íons azuis $CoCl_4^{2-}$ estão presentes em quantidades significativas, dando cor violeta à solução.

(b) O aquecimento da solução desloca o equilíbrio para a direita, formando mais $CoCl_4^{2-}$ azul.

(c) O resfriamento da solução desloca o equilíbrio para a esquerda, no sentido do $Co(H_2O)_6^{2+}$ rosa.

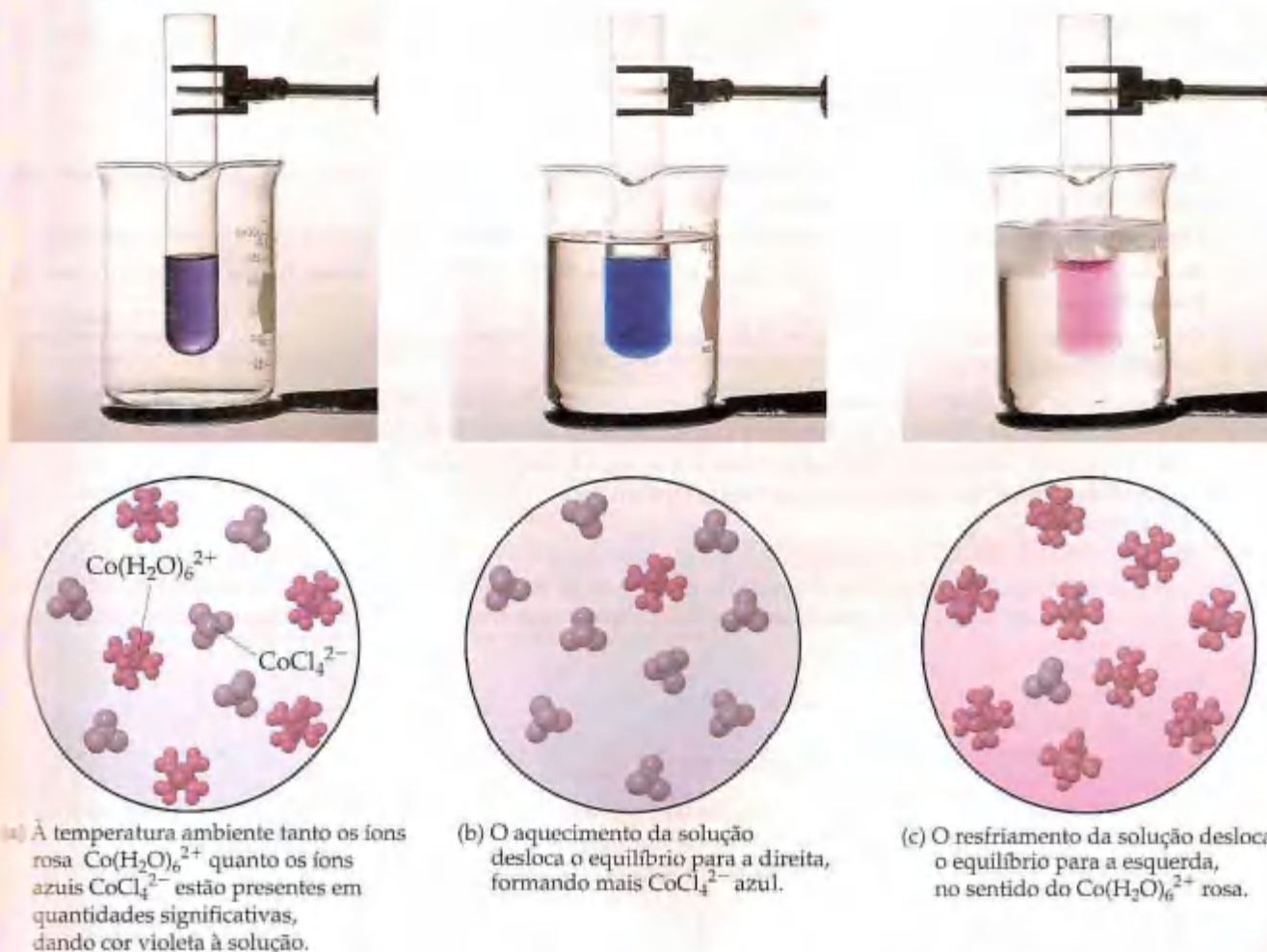



Figura 15.15 O efeito da temperatura no equilíbrio $Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(l)$. (a) À temperatura ambiente tanto os íons rosa $Co(H_2O)_6^{2+}$ quanto os íons azuis $CoCl_4^{2-}$ estão presentes em quantidades significativas, dando cor violeta à solução. (b) O aquecimento da solução desloca o equilíbrio para a direita, formando mais $CoCl_4^{2-}$ azul. (c) O resfriamento da solução desloca o equilíbrio para a esquerda, no sentido do rosa $Co(H_2O)_6^{2+}$.

Quando a temperatura aumenta, é como se tivéssemos adicionado um reagente, ou um produto, ao sistema em equilíbrio. O equilíbrio desloca-se no sentido que consome o excesso de reagente (ou produto), ou seja, calor. Em uma reação endotérmica, como a Equação 15.21, o calor é absorvido à medida que os reagentes são convertidos em produtos; assim, o aumento da temperatura faz o equilíbrio deslocar para a direita, no sentido dos produtos, e K_{eq} aumenta. Para a Equação 15.21, o aumento da temperatura leva à formação de mais $CoCl_4^{2-}$, como observado na Figura 15.15(b). Em uma reação exotérmica ocorre o oposto. O calor é absorvido conforme os produtos são convertidos nos reagentes, logo o equilíbrio desloca-se para a esquerda e K_{eq} diminui. Podemos resumir esses resultados como segue:

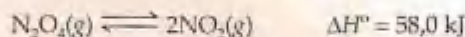
Endotérmico: Aumento de T resulta em aumento de K_{eq}.

Exotérmico: Aumento de T resulta em diminuição de K_{eq}.

O resfriamento de uma reação tem o efeito oposto de aquecê-la. À proporção que abaixamos a temperatura, o equilíbrio desloca-se para o lado que produz calor. Assim, o resfriamento de uma reação desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo K_{eq}. Observamos esse efeito na Figura 15.15(c). O resfriamento de uma reação exotérmica desloca o equilíbrio para a direita, aumentando K_{eq}.

COMO FAZER 15.12

Considere o seguinte equilíbrio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 58{,}0 \text{ kJ}$$

Em qual sentido o equilíbrio se deslocará quando cada uma das seguintes variações for feita ao sistema no equilíbrio: **(a)** adição de N_2O_4; **(b)** remoção de NO_2; **(c)** aumento da pressão total pela adição de $N_2(g)$; **(d)** aumento do volume; **(e)** diminuição da temperatura?

Solução

Análise: dadas uma série de variações a serem feitas no sistema em equilíbrio, pede-se determinar qual o efeito que cada variação terá na posição do equilíbrio.

Planejamento: o princípio de Le Châtelier pode ser usado para determinar os efeitos de cada uma dessas variações.

Resolução: (a) O sistema se ajustará para diminuir a concentração do N_2O_4 adicionado, logo o equilíbrio desloca-se para a direita, no sentido dos produtos.

(b) O sistema se ajustará para remover NO_2 deslocando-se para o lado de produção de mais NO_2; assim, o equilíbrio desloca-se para a direita.

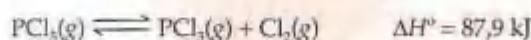
(c) A adição de N_2 aumentará a pressão total do sistema, mas N_2 não está envolvido na reação. As pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 conseqüentemente não variam, e não existe deslocamento na posição de equilíbrio.

(d) Se o volume é aumentado, o sistema se deslocará no sentido que ocupa um volume maior (mais moléculas de gás); dessa forma, o equilíbrio desloca-se para a direita. (Isto é o oposto do efeito observado na Figura 15.14, no qual o volume foi diminuído.)

(e) A reação é endotérmica, logo podemos imaginar o calor como um reagente no lado dos reagentes da equação. A diminuição da temperatura deslocará o equilíbrio no sentido de produzir calor, de forma que o equilíbrio se desloca para a esquerda, no sentido de formação de mais N_2O_4. Observe que apenas essa última variação também afeta o valor da constante de equilíbrio, K_{eq}.

PRATIQUE

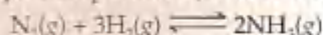
Para a reação

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 87{,}9 \text{ kJ}$$

em qual sentido o equilíbrio se deslocará quando **(a)** $Cl_2(g)$ for removido; **(b)** a temperatura for diminuída; **(c)** o volume do sistema de reação for aumentado; **(d)** $PCl_3(g)$ for adicionado?

Respostas: (a) direita; (b) esquerda; (c) direita; (d) esquerda.

COMO FAZER 15.13

Usando os dados de calor-padrão de formação no Apêndice C, determine a variação-padrão de entalpia para a reação:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Determine como a constante de equilíbrio para essa reação deverá variar com a temperatura.

Solução

Análise: pede-se determinar a variação-padrão de entalpia de uma reação e determinar como a constante de equilíbrio para a reação deverá variar com a variação de temperatura.

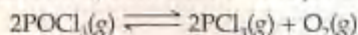
Planejamento: podemos usar as entalpias de formação para calcular ΔH° para a reação. Podemos usar o princípio de Le Châtelier para determinar qual efeito a temperatura terá na constante de equilíbrio. Lembre-se de que a variação da entalpia-padrão para uma reação é dada pela soma das entalpias molares padrão de formação dos produtos, cada uma multiplicada por seu coeficiente na equação química balanceada, menos as mesmas grandezas dos reagentes. A 25 °C, ΔH°_f para $NH_3(g)$ é –46,19 kJ/mol. Os valores de ΔH°_f para $H_2(g)$ e para $N_2(g)$ são zero por definição, porque as entalpias de formação dos elementos em seus estados-padrão a 25 °C são definidos como zero (Seção 5.7). Como 2 mols de NH_3 são formados, a variação de entalpia total é:

$$(2 \text{ mols})(-46{,}19 \text{ kJ/mol}) - 0 = -92{,}38 \text{ kJ}$$

A reação no sentido direto é exotérmica, de forma que podemos considerar o calor um produto da reação. Um aumento na temperatura fará com que a reação desloque-se no sentido de menos NH_3 e mais N_2 e H_2. Esse efeito é visto nos valores para K_{eq} apresentados na Tabela 15.2. Observe que K_{eq} varia marcadamente com a variação na temperatura e que ela é maior a temperaturas mais baixas. Esse é um problema de importância prática enorme. Para formar amônia a uma velocidade razoável necessita-se de altas temperaturas. Entretanto, a altas temperaturas, a constante de equilíbrio é menor e, portanto, a porcentagem de conversão para amônia também o é. Para compensar isso, altas pressões são necessárias porque a alta pressão favorece a formação de amônia.

PRATIQUE

Usando os dados termodinâmicos do Apêndice C, determine a variação de entalpia para a reação:

$$2POCl_3(g) \rightleftharpoons 2PCl_3(g) + O_2(g)$$

Utilize esse resultado para determinar como a constante de equilíbrio variará com a temperatura.

Resposta: $\Delta H^\circ = 508$ kJ; a constante de equilíbrio para a reação aumentará com o aumento da temperatura.

Efeito do catalisador

O que acontece se adicionarmos um catalisador a um sistema químico em equilíbrio? Como mostrado na Figura 15.16, um catalisador diminui a barreira de ativação entre os reagentes e os produtos. A energia de ativação da reação direta é diminuída na mesma proporção que a energia da reação inversa. O catalisador, conseqüentemente, aumenta as velocidades tanto da reação direta quanto da inversa. Como resultado, *um catalisador aumenta a velocidade na qual o equilíbrio é atingido, mas não a composição da mistura no equilíbrio.* O valor da constante de equilíbrio para uma reação não é afetado pela presença do catalisador.

A velocidade na qual uma reação aproxima-se do equilíbrio é uma importante consideração prática. Como exemplo, vamos considerar novamente a síntese da amônia a partir de N_2 e H_2. No desenvolvimento de um processo

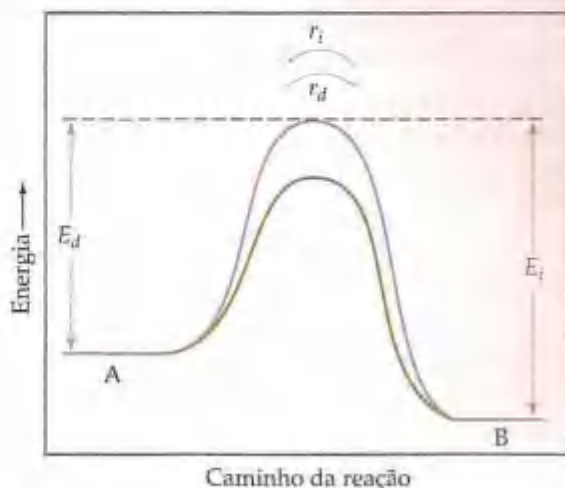



Figura 15.16 Ilustração esquemática do equilíbrio químico na reação $A \rightleftharpoons B$. No equilíbrio, a velocidade da reação direta, v_d, é igual à velocidade da reação inversa, v_i. A curva violeta representa o caminho sobre o estado de transição na ausência de um catalisador. Um catalisador diminui a energia do estado de transição, como mostrado pela curva verde. Assim, a energia de ativação é diminuída tanto para a reação direta quanto para a inversa. Como resultado, as velocidades das reações direta e inversa em uma reação catalisada são aumentadas.

TABELA 15.2 Variação na K_{eq} para o equilíbrio $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ como função da temperatura

Temperatura (°C)	K_{eq}
300	$4{,}34 \times 10^{-3}$
400	$1{,}64 \times 10^{-4}$
450	$4{,}51 \times 10^{-5}$
500	$1{,}45 \times 10^{-5}$
550	$5{,}38 \times 10^{-6}$
600	$2{,}25 \times 10^{-6}$

para a síntese da amônia, Haber teve de lidar com uma rápida diminuição na constante de equilíbrio com o aumento da temperatura, como mostrado na Tabela 15.2. A temperaturas suficientemente altas para fornecer uma velocidade de reação satisfatória, a quantidade de amônia formada era muito pequena. A solução para esse dilema foi desenvolver um catalisador que produzisse uma aproximação razoavelmente rápida do equilíbrio a temperatura suficientemente baixa, de tal forma que a constante de equilíbrio ainda fosse razoavelmente grande. O desenvolvimento de um catalisador adequado tornou-se, assim, o foco dos esforços de pesquisa de Haber.

Depois de tentar diferentes substâncias para ver qual seria a mais eficiente, Haber finalmente decidiu pelo ferro misturado com óxidos metálicos. As formulações variantes do catalisador original ainda são usadas. Esses catalisadores tornam possível obter uma aproximação razoavelmente rápida do equilíbrio a temperaturas em torno de 400 °C a 500 °C e com pressões de gás de 200 a 600 atm. As altas pressões são necessárias para obter um grau satisfatório de conversão no equilíbrio. Você pode ver a partir da Figura 15.11 que se um catalisador melhorado pudesse ser encontrado — um que levasse a uma reação suficientemente rápida a temperaturas mais baixas que 400 a 500 °C —, seria possível obter o mesmo grau de conversão a pressões muito mais baixas. Isso resultaria em grandes economias nos custos dos equipamentos para a síntese da amônia. Em vista do crescimento das necessidades de nitrogênio como fertilizante, a fixação de nitrogênio é um processo de importância sempre crescente.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

A temperaturas próximas de 800 °C, o vapor passado sobre o coque (uma forma de carbono obtida a partir do carvão) quente reage para formar CO e H_2:

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

A mistura de gases resultante é um importante combustível industrial chamado *gás d'água*. **(a)** A 800 °C a constante de equilíbrio para essa reação é $K_{eq} = 14{,}1$. Quais as pressões parciais de equilíbrio de H_2O, CO e H_2 na mistura em equilíbrio a essa temperatura se começamos com carbono sólido e 0,100 mol de H_2O em um recipiente de 1,00 L? **(b)** Qual é a quantidade mínima de carbono necessária para se atingir o equilíbrio sob essas condições? **(c)** Qual é a pressão total no recipiente no equilíbrio? **(d)** A 25 °C o valor de K_{eq} para essa reação é $1{,}7 \times 10^{-21}$. A reação é exotérmica ou endotérmica? **(e)** Para produzir a quantidade máxima de CO e H_2 no equilíbrio, a pressão do sistema deverá ser aumentada ou diminuída?

Solução (a) Para determinar as pressões parciais de equilíbrio, procedemos como em "Como fazer 15.11", primeiro determinando a pressão parcial inicial da água.

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}RT}{V} = \frac{(0{,}100 \text{ mol})(0{,}0821 \text{ L atm/mol K})(1.073 \text{ K})}{1{,}00 \text{ L}} = 8{,}81 \text{ atm}$$

A seguir construímos uma tabela das pressões parciais de partida e suas variações à medida que o equilíbrio é atingido:

	$C(s)$ +	$H_2O(g)$ $\rightleftharpoons$	$CO(g)$ +	$H_2(g)$
Inicial		8,81 atm	0 atm	0 atm
Variação		$-x$	$+x$	$+x$
Equilíbrio		$8{,}81 - x$ atm	x atm	x atm

Não existem entradas na tabela sob C(*s*) porque ele não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Substituindo as pressões parciais das outras espécies na expressão da constante de equilíbrio para a reação, obtém-se:

$$K_{eq} = \frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{(x)(x)}{(8{,}81 - x)} = 14{,}1$$

Multiplicando-se pelo denominador, obtém-se uma equação quadrática em x.

$$x^2 = (14{,}1)(8{,}81 - x)$$
$$x^2 + 14{,}1x - 124{,}22 = 0$$

Resolvendo essa equação para x usando a fórmula quadrática, obtém-se $x = 6{,}14$ atm. Dessa forma, as pressões parciais no equilíbrio são $P_{CO} = x = 6{,}14$ atm, $P_{H_2} = x = 6{,}14$ atm e $P_{H_2O} = (8{,}81 - x) = 2{,}67$ atm.

(b) O item (a) mostra que x = 6,14 atm de H_2O devem reagir para que o sistema atinja o equilíbrio. Podemos usar a equação de gás ideal para converter essa pressão parcial em quantidade de matéria.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(6{,}41\ \text{atm})(1{,}00\ \text{L})}{(0{,}0821\ \text{L atm/mol K})(1.073\ \text{K})} = 0{,}0697\ \text{mol}$$

Portanto, 0,0697 mol de H_2O e a mesma quantidade de C devem reagir para atingir o equilíbrio. Como resultado, deve existir no mínimo 0,0697 mol de C (0,836 g de C) presente entre os reagentes no início da reação.

(c) A pressão total no recipiente no equilíbrio é simplesmente a soma das pressões parciais no equilíbrio:

$$P_{total} = P_{H_2O} + P_{CO} + P_{H_2} = 2{,}67\ \text{atm} + 6{,}14\ \text{atm} + 6{,}14\ \text{atm} = 14{,}95\ \text{atm}$$

(d) Ao abordar o princípio de Le Châtelier, vimos que as reações endotérmicas exibem aumento em K_{eq} com o aumento da temperatura. Como que a constante de equilíbrio para essa reação aumenta à medida que a temperatura aumenta, a reação deve ser endotérmica. A partir das entalpias de formação dadas no Apêndice C, podemos verificar as suposições calculando a variação de entalpia para a reação, $\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(CO) + \Delta H_f^\circ(H_2) - \Delta H_f(C) - \Delta H_f^\circ(H_2O) = +131{,}3$ kJ. O sinal positivo para ΔH° indica que a reação é endotérmica.

(e) De acordo com o princípio de Le Châtelier, uma diminuição na pressão faz o equilíbrio gasoso se deslocar no sentido do lado da equação com a maior quantidade de matéria de gás. Nesse caso, existem 2 mols de gás no lado do produto e apenas 1 mol no lado do reagente. Em conseqüência, a pressão deverá ser reduzida para maximizar o rendimento de CO e H_2.

A química no trabalho Controle das emissões de óxido nítrico

A formação de NO a partir de N_2 e O_2 fornece outro exemplo interessante da importância prática das variações na constante de equilíbrio e velocidade de reação com a temperatura. A equação de equilíbrio e a variação da entalpia-padrão para a reação são:

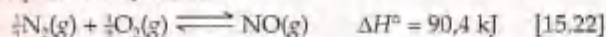
$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO(g) \qquad \Delta H^\circ = 90{,}4\ \text{kJ} \qquad [15.22]$$

A reação é endotérmica, isto é, o calor é absorvido quando o NO é formado a partir dos elementos. Aplicando-se o princípio de Le Châtelier, deduzimos que um aumento na temperatura deslocará o equilíbrio no sentido de mais NO. A constante de equilíbrio, K_{eq}, para a formação de 1 mol de NO a partir dos elementos a 300 K é apenas aproximadamente 10^{-15}. Em contraste, a temperatura muito mais alta de aproximadamente 2.400 K a constante de equilíbrio é 10^{13} vezes maior, aproximadamente 0,05. A maneira pela qual K_{eq} para a Equação 15.22 varia com a temperatura é mostrada na Figura 15.17.

Figura 15.17 Variação na constante de equilíbrio para a reação $\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO(g)$ em função da temperatura. É necessário usar uma escala de log para K_{eq} porque os valores de K_{eq} variam em uma faixa muito grande.

Esse gráfico ajuda-nos a explicar por que NO é um problema de poluição. No cilindro de um motor moderno de automóvel de alta compressão, as temperaturas durante a parte do ciclo de queima do combustível podem ser da ordem de 2.400 K. Existe também um razoável excesso de ar no cilindro. Essas condições favorecem a formação de um pouco de NO. Entretanto, após a combustão, os gases são rapidamente resfriados. À medida que a temperatura cai, o equilíbrio na Equação 15.22 desloca-se fortemente para a esquerda (isto é, no sentido de N_2 e O_2). Entretanto, as temperaturas mais baixas também significam que a velocidade da reação é diminuída, logo o NO formado a altas temperaturas está basicamente 'congelado' naquela forma à medida que o gás esfria.

Os gases expelidos do cilindro ainda estão bastante quentes, talvez 1.200 K. A essa temperatura, como mostrado na Figura 15.17, a constante de equilíbrio para a formação de NO é muito menor. Entretanto, a velocidade de conversão de NO em N_2 e O_2 é muito baixa para permitir grande perda de NO antes que os gases sejam esfriados ainda mais.

Como abordado no quadro "A química no trabalho", na Seção 14.7, um dos objetivos dos conversores catalíticos automotivos é atingir a rápida conversão de NO em N_2 e O_2 a temperatura dos gases expelidos. Alguns catalisadores que têm sido desenvolvidos para essa reação são razoavelmente eficientes sob as duras condições encontradas nos sistemas de exaustão de automóveis. Todavia, cientistas e engenheiros continuamente procuram novos materiais que forneçam catalisadores ainda mais eficientes para a decomposição dos óxidos de nitrogênio.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 15.1 Uma reação química pode atingir um estado no qual os processos direto e inverso ocorrem à mesma velocidade. Essa condição é chamada **equilíbrio químico** e resulta da formação de uma mistura no equilíbrio de reagentes e produtos da reação. A composição de uma mistura no equilíbrio não varia com o tempo. Um equilíbrio usado neste capítulo é a reação de $N_2(g)$ com $H_2(g)$ para formar $NH_3(g)$: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Essa reação é a base do **processo de Haber** para a produção de amônia.

Seção 15.2 A relação entre as concentrações dos reagentes e produtos de um sistema em equilíbrio é dada pela **lei da ação da massa.** Para uma equação de equilíbrio geral da forma $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a **expressão da constante de equilíbrio** é escrita como segue:

$$K_{eq} = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \text{ para um equilíbrio na fase gasosa ou}$$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \text{ para um equilíbrio aquoso}$$

A expressão da constante de equilíbrio depende apenas da estequiometria da reação. Para um sistema em equilíbrio a determinada temperatura, K_{eq} será uma constante chamada de **constante de equilíbrio**.

O valor da constante de equilíbrio varia com a temperatura. Um valor grande de K_{eq} indica que a mistura em equilíbrio contém mais produtos que reagentes. Um valor pequeno para a constante de equilíbrio significa que o equilíbrio se localiza no sentido do lado dos reagentes. A expressão da constante de equilíbrio e a constante de equilíbrio do inverso de uma reação são recíprocas às da reação direta.

Seção 15.3 Os equilíbrios para os quais todas as substâncias estão na mesma fase são chamados **equilíbrios homogêneos**; nos **equilíbrios heterogêneos** duas ou mais fases estão presentes. Como as concentrações de sólidos e líquidos puros são constantes, essas substâncias são deixadas fora da expressão da constante de equilíbrio para um equilíbrio heterogêneo.

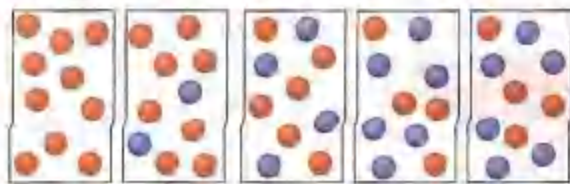
Seção 15.4 Se as concentrações de todas as espécies em um equilíbrio são conhecidas, a expressão da constante de equilíbrio pode ser usada para calcular o valor da constante de equilíbrio. As variações nas concentrações de reagentes e produtos no sentido de atingir o equilíbrio são governadas pela estequiometria da reação.

Seção 15.5 O **quociente da reação**, Q, é encontrado ao se substituir as pressões parciais ou concentrações na expressão da constante de equilíbrio. Se o sistema está no equilíbrio, $Q = K_{eq}$. Entretanto, se $Q \neq K_{eq}$, o sistema não está em equilíbrio. Quando $Q < K_{eq}$, a reação caminha no sentido do equilíbrio formando mais produtos (a reação caminha da direita para a esquerda); quando $Q > K_{eq}$, a reação prosseguirá da direita para a esquerda. Sabendo o valor de K_{eq} é possível calcular as quantidades de reagentes e produtos no equilíbrio, geralmente através da resolução de uma equação na qual a incógnita é a variação em uma pressão parcial ou concentração.

Seção 15.6 O **princípio de Le Châtelier** afirma que se um sistema em equilíbrio é perturbado, o equilíbrio se deslocará para minimizar a influência perturbadora. Por esse princípio, se um reagente ou produto for adicionado ao sistema no equilíbrio, o equilíbrio se deslocará para consumir a substância adicionada. Os efeitos da remoção de reagentes ou produtos e da variação da pressão ou volume de uma reação podem ser igualmente deduzidos. A variação da entalpia para uma reação indica como um aumento na temperatura afeta o equilíbrio: para uma reação endotérmica, um aumento na temperatura desloca o equilíbrio para a direita; para uma reação exotérmica, um aumento na temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda. Os catalisadores afetam a velocidade na qual o equilíbrio é atingido, mas não afetam a ordem de grandeza de K_{eq}.

Exercícios

Conceito de equilíbrio; expressões da constante de equilíbrio

15.1 Os seguintes diagramas representam uma reação hipotética de A $\longrightarrow$ B, com A representado pelas esferas vermelhas e B representado pelas azuis. A seqüência da esquerda para a direita representa o sistema à medida que o tempo passa. Os diagramas indicam que o sistema atingiu o estado de equilíbrio? Justifique sua resposta.

15.2 Explique o que está incorreto sobre as seguintes afirmativas: **(a)** No equilíbrio os reagentes não são mais transformados em produtos. **(b)** No equilíbrio a constante de velocidade para a reação direta é igual à da reação inversa. **(c)** No equilíbrio existem quantidades iguais de reagentes e produtos.

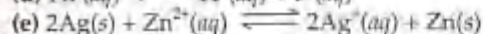
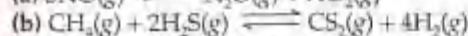
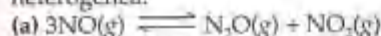
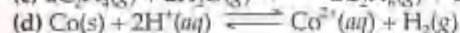
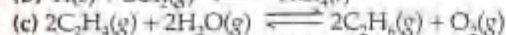
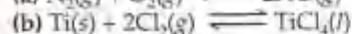
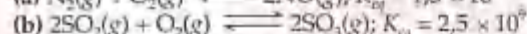
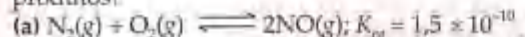
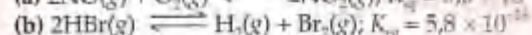
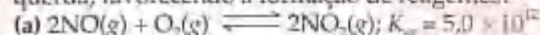
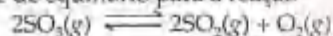
15.3 Suponha que as reações na fase gasosa A $\longrightarrow$ B e B $\longrightarrow$ A sejam ambas processos elementares com constantes de velocidades de $4,2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ e 1,5 × 10[illegible], respectivamente. **(a)** Qual é o valor da constante de equilíbrio para o equilíbrio $A(g) \rightleftharpoons B(g)$? **(b)** Qual é maior no equilíbrio, a pressão parcial de A ou a pressão parcial de B? Justifique sua resposta.

15.4 Considere a reação $A + B \rightleftharpoons C + D$. Vamos supor que tanto a reação direta quanto a inversa são processos elementares e que o valor da constante de equilíbrio é muito grande. **(a)** Quais espécies predominam no equilíbrio, reagentes ou produtos? **(b)** Qual reação tem a maior constante de velocidade, a direta ou a inversa? Justifique sua resposta.

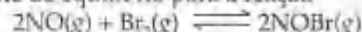
15.5 **(a)** O que é a *lei da ação de massa*? Ilustre-a usando a reação $NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons NOBr_2(g)$. **(b)** Qual é a diferença entre *expressão da constante de equilíbrio* e *constante de equilíbrio* para determinado equilíbrio? **(c)** Descreva um experimento que poderia ser usado para determinar o valor da constante de equilíbrio para a reação do item (a).

15.6 **(a)** O mecanismo para certa reação, $A + B \rightleftharpoons C + D$, é desconhecido. É possível aplicar a lei da ação de massa para a reação? Justifique sua resposta. **(b)** Escreva a reação química envolvida no *processo de Haber*. Por que essa reação é importante para a humanidade? **(c)** Escreva a expressão da constante de equilíbrio para a reação do item (b).

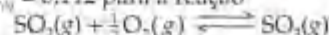
15.7 Escreva a expressão para K_{eq} para as seguintes equações. Em cada caso indique se a reação é homogênea ou heterogênea.
(a) $3NO(g) \rightleftharpoons N_2O(g) + NO_2(g)$
(b) $CH_4(g) + 2H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4H_2(g)$
(c) $Ni(CO)_4(g) \rightleftharpoons Ni(s) + 4CO(g)$
(d) $HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$
(e) $2Ag(s) + Zn^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + Zn(s)$

15.8 Escreva a expressão para K_{eq} para as seguintes equações. Em cada caso indique se a reação é homogênea ou heterogênea.
(a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$
(b) $Ti(s) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons TiCl_4(l)$
(c) $2C_2H_4(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 2C_2H_6(g) + O_2(g)$
(d) $Co(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + H_2(g)$
(e) $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

15.9 Quando as seguintes reações chegam ao equilíbrio, a mistura em equilíbrio contém mais reagentes ou mais produtos?
(a) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$; $K_{eq} = 1{,}5 \times 10^{-10}$
(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$; $K_{eq} = 2{,}5 \times 10^{9}$

15.10 Qual das seguintes reações se localiza à direita, favorecendo a formação de produtos, e qual se localiza à esquerda, favorecendo a formação de reagentes?
(a) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$; $K_{eq} = 5{,}0 \times 10^{12}$
(b) $2HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$; $K_{eq} = 5{,}8 \times 10^{-18}$

15.11 A constante de equilíbrio para a reação

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

é $K_{eq} = 2{,}4 \times 10^{-3}$ a 200 °C. **(a)** Calcule K_{eq} para $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$. **(b)** O equilíbrio favorece SO_2 e O_2 ou favorece SO_3 a essa temperatura?

15.12 A constante de equilíbrio para a reação

$$2NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2NOBr(g)$$

é $K_{eq} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ a 1.000 K. **(a)** Calcule K_{eq} para $2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$. **(b)** A essa temperatura, o equilíbrio favorece NO e Br_2 ou favorece NOBr?

15.13 A 700 °C, $K_{eq} = 0{,}112$ para a reação

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

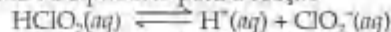
(a) Qual é o valor de K_{eq} para a reação $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$? **(b)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$? **(c)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$?

15.14 Considere o seguinte equilíbrio, para o qual $K_{eq} = 0{,}0752$ a 480 °C:

$$2Cl_2(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 4HCl(g) + O_2(g)$$

(a) Qual é o valor de K_{eq} para a reação $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$? **(b)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $Cl_2(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$? **(c)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $2HCl(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + H_2O(g)$?

15.15 A constante de equilíbrio para a reação

$$HClO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + ClO_2^-(aq)$$

é $K_{eq} = 1{,}1 \times 10^{-2}$ a 25 °C. **(a)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $\tfrac{1}{2}HClO_2(aq) \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H^+(aq) + \tfrac{1}{2}ClO_2^-(aq)$? **(b)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $2HClO_2(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2ClO_2^-(aq)$? **(c)** Qual é o valor de K_{eq} para a reação $2H^+(aq) + 2ClO_2^-(aq) \rightleftharpoons 2HClO_2(aq)$?

15.16 Considere as reações $A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons C(aq)$ e $C(aq) + D(aq) \rightleftharpoons E(aq) + A(aq)$ para as quais as constantes de equilíbrio a 100 °C são $K_{eq} = 1{,}9 \times 10^{-4}$ e $K_{eq} = 8{,}5 \times 10^{2}$, respectivamente. Qual é o valor de K_{eq} para a reação $B(aq) + D(aq) \rightleftharpoons E(aq)$?

15.17 O óxido de mercúrio(I) decompõe-se em mercúrio elementar e oxigênio elementar: $2Hg_2O(s) \rightleftharpoons 4Hg(l) + O_2(g)$. **(a)** Escreva uma expressão para K_{eq} que inclua todos os reagentes e produtos. **(b)** Explique por que normalmente excluímos sólidos e líquidos puros das expressões da constante de equilíbrio. **(c)** Escreva uma expressão para K_{eq} que exclua os líquidos e sólidos puros da expressão de equilíbrio.

15.18 Considere o equilíbrio $Na_2O(s) + SO_2(g) \rightleftharpoons Na_2SO_3(s)$. **(a)** Escreva uma expressão para K_{eq} que inclua todos os reagentes e produtos. **(b)** Explique por que normalmente excluímos sólidos e líquidos puros das expressões da constante de equilíbrio. **(c)** Escreva uma expressão para K_{eq} que exclua os líquidos e sólidos puros da expressão de equilíbrio.

Cálculo de constantes de equilíbrio

15.19 O iodeto de hidrogênio gasoso é colocado em recipiente fechado a 425 °C, onde se decompõe parcialmente em hidrogênio e iodo: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$. No equilíbrio encontra-se que $P_{HI} = 0{,}202$ atm, $P_{H_2} = 0{,}0274$ atm e $P_{I_2} = 0{,}0274$ atm. Qual é o valor de K_{eq} a essa temperatura?

15.20 O metanol (CH_3OH) é produzido comercialmente pela reação catalisada de monóxido de carbono e hidrogênio: $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$. Consta que uma mistura em equilíbrio em certo recipiente de 2,00 L contém 0,0406 mol de CH_3OH, 0,170 mol de CO e 0,302 mol de H_2 a 500 K. Calcule K_{eq} a essa temperatura.

15.21 A 500 K o seguinte equilíbrio é estabelecido: $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$. Uma mistura em equilíbrio dos três gases tem pressões parciais de 0,095 atm, 0,171 atm e 0,28 atm para NO, Cl_2 e NOCl, respectivamente. Calcule K_{eq} para essa reação a 500 K.

15.22 O gás tricloreto de fósforo e o gás cloro reagem para formar gás pentacloreto de fósforo: $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$. Um recipiente de gás é carregado com uma mistura de $PCl_3(g)$ e $Cl_2(g)$, os quais são deixados atingir o equilíbrio a 450 K. No equilíbrio as pressões parciais dos três gases são $P_{PCl_3} = 0{,}124$ atm, $P_{Cl_2} = 0{,}157$ atm e $P_{PCl_5} = 1{,}30$ atm. **(a)** Qual é o valor de K_{eq} a essa temperatura? **(b)** O equilíbrio favorece os reagentes ou os produtos?

15.23 Uma mistura de 0,10 mol de NO, 0,50 mol de H_2 e 0,10 mol de H_2O é colocada em um recipiente de 1,0 L a 300 K. O seguinte equilíbrio é estabelecido:

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2HN_2O(g)$$

No equilíbrio, $P_{NO} = 1{,}53$ atm. **(a)** Calcule as pressões parciais de H_2, N_2 e H_2O. **(b)** Calcule K_{eq}.

15.24 Uma mistura de 1,374 g de H_2 e 70,31 g de Br_2 é aquecida em um recipiente de 2,00 L a 700 K. Essas substâncias reagem como segue:

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

Encontra-se que no equilíbrio o recipiente contém 0,566 g de H_2. **(a)** Calcule as pressões parciais no equilíbrio de H_2, Br_2 e HBr. **(b)** Calcule K_{eq}.

15.25 Uma mistura de 0,2000 mol de CO_2, 0,1000 mol de H_2 e 0,1600 mol de H_2O é colocada em um recipiente de 2,00 L. O seguinte equilíbrio é estabelecido a 500 K:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

No equilíbrio $P_{H_2O} = 3{,}51$ atm. **(a)** Calcule as pressões parciais de CO_2, H_2 e CO. **(b)** Calcule K_{eq} para a reação.

15.26 Um frasco é carregado com 1,500 atm de $N_2O_4(g)$ e 1,00 atm de $NO_2(g)$ a 25 °C. A reação em equilíbrio é dada na Equação 15.10. Após o equilíbrio ser atingido, a pressão parcial de NO_2 é 0,512 atm. **(a)** Qual é a pressão parcial no equilíbrio de N_2O_4? **(b)** Calcule o valor de K_{eq} para a reação.

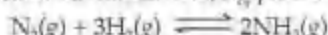
Aplicações das constantes de equilíbrio

15.27 **(a)** Como o quociente de reação difere da constante de equilíbrio? **(b)** Se $Q < K_{eq}$, em qual sentido a reação prossegue para atingir o equilíbrio? **(c)** Qual condição deve ser satisfeita para que $Q = K_{eq}$?

15.28 **(a)** Como um quociente de reação é usado para determinar se um sistema está em equilíbrio? **(b)** Se $Q > K_{eq}$, de que maneira a reação deve continuar para chegar ao equilíbrio? **(c)** No início de determinada reação, apenas reagentes estão presentes; nenhum produto é formado. Qual o valor de Q neste ponto da reação?

15.29 A 100 °C a constante de equilíbrio para a reação $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ tem o valor de $K_{eq} = 6{,}71 \times 10^{-9}$. As seguintes misturas de $COCl_2$, CO e Cl_2 a 100 °C estão em equilíbrio? Caso não estejam, indique em que sentido a reação deve prosseguir para atingir o equilíbrio. **(a)** $P_{COCl_2} = 6{,}12 \times 10^{-2}$ atm, $P_{CO} = 1{,}01 \times 10^{-4}$ atm, $P_{Cl_2} = 2{,}03 \times 10^{-4}$ atm; **(b)** $P_{COCl_2} = 1{,}38$ atm, $P_{CO} = 3{,}37 \times 10^{-6}$ atm, $P_{Cl_2} = 6{,}89 \times 10^{-5}$ atm; **(c)** $P_{COCl_2} = 3{,}06 \times 10^{-1}$ atm, $P_{CO} = P_{Cl_2} = 4{,}53 \times 10^{-5}$ atm.

15.30 Como mostrado na Tabela 15.2, K_{eq} para o equilíbrio

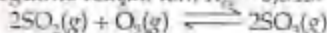
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

é $4{,}51 \times 10^{-5}$ a 450 °C. Para cada uma das misturas listadas aqui, indique se a mistura está em equilíbrio a 450 °C. Se ela não estiver em equilíbrio, indique o sentido (no sentido do produto ou dos reagentes) no qual a mistura deverá deslocar-se para atingir o equilíbrio. **(a)** 105 atm de NH_3, 35 atm de N_2, 495 atm de H_2; **(b)** 35 atm de NH_3, 595 atm de H_2 e nada de N_2; **(c)** 26 atm de NH_3, 42 atm de H_2, 202 atm de N_2; **(d)** 105 atm de NH_3, 55 atm de H_2 e 5,0 atm de N_2.

15.31 A 100 °C, $K_{eq} = 2{,}39$ para a seguinte reação:

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

Em uma mistura em equilíbrio dos três gases as pressões parciais de SO_2Cl_2 e SO_2 são 3,31 atm e 1,59 atm, respectivamente. Qual é a pressão parcial de Cl_2 na mistura em equilíbrio?

15.32 A 900 K a seguinte reação tem $K_{eq} = 0{,}345$:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Em uma mistura em equilíbrio as pressões parciais de SO_2 e O_2 são 0,165 atm e 0,755 atm, respectivamente. Qual é a pressão parcial de SO_3 na mistura em equilíbrio?

15.33 **(a)** A 1.285 °C a constante de equilíbrio para a reação $Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$ é $K_{eq} = 0{,}133$. Um recipiente de [illegible] L contendo uma mistura em equilíbrio dos gases tem 0,245 g de $Br_2(g)$. Qual é a massa de $Br(g)$ no recipiente? **(b)** Para a reação $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $K_{eq} = 55$[illegible] a 700 K. Em um frasco de 0,200 L contendo uma mistura em equilíbrio dos três gases, existem 0,056 g de H_2 e 4,36 g de I_2. Qual é a massa de HI no frasco?

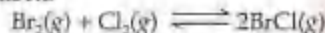
15.34 **(a)** A 800 K a constante de equilíbrio para $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ é $K_{eq} = 2{,}04 \times 10^{-3}$. Se uma mistura em equilíbrio em um recipiente contém $3{,}22 \times 10^{-2}$ g de I, quantos gramas de I_2 estão na mistura? **(b)** Para $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, $K_{eq} = 3{,}0 \times 10^4$ a 700 K. Em um frasco de 2,00 L a mistura contém 2,65 g de SO_3 e [illegible] de O_2. Quantos gramas de SO_2 estão no frasco?

15.35 A 2.000 °C a constante de equilíbrio para a reação

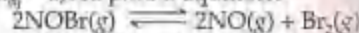
$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

é $K_{eq} = 2{,}4 \times 10^3$. Se a pressão parcial de NO for 37,3 atm, quais são as pressões parciais de NO, N_2 e O_2?

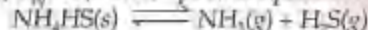
15.36 Para o equilíbrio

$$Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g)$$

a 400 K, $K_{eq} = 7{,}0$. Se 0,30 mol de Br_2 e 0,30 mol de Cl_2 são introduzidos em um recipiente de 1,0 L a 400 K, qual será a pressão parcial de BrCl no equilíbrio?

15.37 A 373 K, $K_{eq} = 0{,}416$ para o equilíbrio

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

Se as pressões parciais de $NOBr(g)$ e $NO(g)$ são [illegible], qual é a pressão de $Br_2(g)$ no equilíbrio?

15.38 A 21,8 °C, $K_{eq} = 7{,}0 \times 10^{-2}$ para o equilíbrio

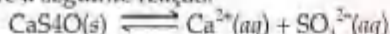
$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

Calcule as pressões parciais de NH_3 e H_2S no equilíbrio se uma amostra de NH_4HS sólido é colocada em um recipiente fechado e é decomposta até que o equilíbrio seja atingido.

15.39 A 80 °C, $K_{eq} = 5{,}42 \times 10^{-2}$ para a seguinte reação:

$$PH_3BCl_3(s) \rightleftharpoons PH_3(g) + BCl_3(g)$$

(a) Calcule as pressões parciais de PH_3 e BCl_3 no equilíbrio se uma amostra de PH_3BCl_3 sólido é colocada em um recipiente fechado e decomposta até que o equilíbrio seja atingido. (b) Se o frasco tem volume de 0,500 L, qual é a massa mínima de $PH_3BCl_3(s)$ que deve ser adicionada ao frasco para atingir o equilíbrio?

15.40 Considere a seguinte reação:

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

A 25 °C a constante de equilíbrio é $K_c = 2,4 \times 10^{-5}$ para essa reação. (a) Se um excesso de $CaSO_4(s)$ é misturado com água a 25 °C para produzir uma solução saturada de $CaSO_4$, quais são as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} no equilíbrio? (b) Se a solução resultante tem volume de 3,0 L, qual é a massa mínima de $CaSO_4(s)$ necessária para atingir o equilíbrio?

15.41 Para a reação $I_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2IBr(g)$, $K_{eq} = 280$ a 150 °C. Suponha que 0,500 mol de IBr em um frasco de 1,00 L atinja o equilíbrio a 150 °C. Quais são as pressões parciais de IBr, I_2 e Br_2 no equilíbrio?

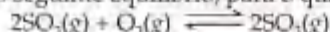
15.42 A 25 °C a reação

$$CaCrO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

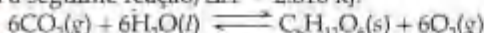
tem constante de equilíbrio $K_{eq} = 7,1 \times 10^{-4}$. Quais são as concentrações de Ca^{2+} e CrO_4^{2-} no equilíbrio em uma solução saturada de $CaCrO_4$?

Princípio de Le Châtelier

15.43 Considere o seguinte equilíbrio, para o qual $\Delta H < 0$:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Como cada uma das seguintes variações afetará a mistura em equilíbrio dos três gases? (a) $O_2(g)$ é adicionado ao sistema; (b) a mistura da reação é aquecida; (c) o volume do recipiente de reação é dobrado; (d) um catalisador é adicionado à mistura; (e) a pressão total do sistema é aumentada adicionando-se um gás nobre; (f) $SO_3(g)$ é removido do sistema.

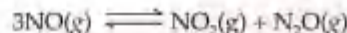
15.44 Para a seguinte reação, $\Delta H° = 2.816$ kJ:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$$

Como o rendimento de $C_6H_{12}O_6$ no equilíbrio é afetado (a) pelo aumento de P_{CO_2}; (b) pelo aumento da temperatura; (c) pela remoção de CO_2; (d) pela diminuição da pressão total; (e) pela remoção de parte do $C_6H_{12}O_6$; (f) pela adição de um catalisador?

15.45 Como as seguintes variações afetam o valor da constante de equilíbrio para uma reação exotérmica na fase gasosa: (a) remoção de um reagente ou produto; (b) diminuição do volume; (c) diminuição na temperatura; (d) adição de um catalisador?

15.46 Para determinada reação na fase gasosa, a fração de produtos em uma mistura em equilíbrio é aumentada pelo aumento da temperatura e o crescimento do volume do recipiente de reação. (a) O que se pode concluir sobre a reação a partir da influência da temperatura no equilíbrio? (b) O que se pode concluir a partir da influência do aumento do volume?

15.47 Considere o seguinte equilíbrio entre os óxidos de nitrogênio:

$$3NO(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + N_2O(g)$$

(a) Use os dados no Apêndice C para calcular o $\Delta H°$ para essa reação. (b) A constante de equilíbrio para a reação aumentará ou diminuirá com o aumento da temperatura? Justifique sua resposta. (c) A temperatura constante uma variação no volume do recipiente afetaria a fração de produtos na mistura em equilíbrio?

15.48 O metanol (CH_3OH) pode ser preparado pela reação de CO com H_2:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

(a) Use os dados termodinâmicos no Apêndice C para calcular $\Delta H°$ para essa reação. (b) Para que se maximize o rendimento de metanol no equilíbrio, você usaria uma temperatura mais alta ou mais baixa? (c) Para que se maximize o rendimento de metanol no equilíbrio, você usaria uma pressão mais alta ou mais baixa?

Exercícios adicionais

15.49 Acredita-se que tanto a reação direta quanto a reação inversa do seguinte equilíbrio sejam etapas elementares:

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl(g) + Cl(g)$$

A 25 °C as constantes de velocidade para as reações direta e inversa são $1,4 \times 10^{-28}$ mol^{-1} L s^{-1} e $9,3 \times 10^{10}$ mol^{-1} L s^{-1}, respectivamente. (a) Qual é o valor da constante de equilíbrio a 25 °C? (b) Quais são mais abundantes no equilíbrio, reagentes ou produtos?

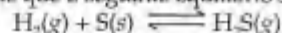
15.50 Uma mistura de CH_4 e H_2O é passada sobre um catalisador de níquel a 1.000 K. O gás produzido é coletado em um frasco de 5,00 L e descobre-se que ele contém 8,62 g de CO, 2,60 g de H_2, 43,0 g de CH_4 e 48,4 g de H_2O. Supondo que o equilíbrio foi atingido, calcule K_{eq} para a reação.

15.51 Quando 2,00 mol de SO_2Cl_2 é colocado em um frasco de 2,00 L a 303 K, 56% de SO_2Cl_2 decompõe-se em SO_2 e Cl_2:

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

Calcule K_{eq} para essa reação a essa temperatura.

15.52 Uma mistura de H_2, S e H_2S é mantida em um recipiente de 1,0 L a 90 °C até que o seguinte equilíbrio seja atingido:

$$H_2(g) + S(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$$

No equilíbrio a mistura contém 0,46 g de H_2S e 0,40 g de H_2. (a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio para essa reação. (b) Qual é o valor de K_{eq} para a reação a essa temperatura? (c) Por que podemos ignorar a quantidade de S quando fazemos os cálculos no item (b)?

15.53 Uma amostra de brometo de nitrosila (NOBr) decompõe-se de acordo com a seguinte equação:

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

Uma mistura em equilíbrio em um recipiente de 5,00 L a 100 °C contém 3,22 g de NOBr, 3,08 g de NO e 4,19 g de Br_2. **(a)** Calcule K_{eq}. **(b)** Qual é a pressão total exercida pela mistura de gases?

15.54 Considere a reação hipotética $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$. Um recipiente é carregado com 0,55 atm de A puro, depois do que a reação é deixada atingir o equilíbrio a 0 °C. No equilíbrio a pressão parcial de A é 0,36 atm. **(a)** Qual é a pressão total no recipiente? **(b)** Qual é o valor de K_{eq}?

15.55 Como mostrado na Tabela 15.2, a constante de equilíbrio para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ é $K_{c} = 4{,}34 \times 10^{-3}$ a 300 °C. NH_3 puro é colocado em um frasco de 1,00 L e atinge o equilíbrio a essa temperatura. Existe 1,05 g de NH_3 na mistura em equilíbrio. **(a)** Quais são as massas de N_2 e H_2 na mistura em equilíbrio? **(b)** Qual foi a massa de amônia colocada no recipiente? **(c)** Qual a pressão total no recipiente?

15.56 Para o equilíbrio

$$2IBr(g) \rightleftharpoons I_2(g) + Br_2(g)$$

$K_{eq} = 8{,}5 \times 10^{-3}$ a 150 °C. Se 0,025 mol de IBr é colocado em um recipiente de 2,0 L, qual é a pressão parcial dessa substância quando o equilíbrio é atingido?

15.57 Para o equilíbrio

$$PH_3BCl_3(s) \rightleftharpoons PH_3(g) + BCl_3(g)$$

$K_{eq} = 0{,}052$ a 60 °C. Um pouco de PH_3BCl_3 é adicionado ao recipiente fechado de 0,500 L a 60 °C; o recipiente é carregado com 0,0128 mol de $BCl_3(g)$. Qual a pressão parcial de PH_3 no equilíbrio?

[15.58] NH_4HS sólido é introduzido em um frasco evacuado a 24 °C. A seguinte reação acontece:

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

No equilíbrio a pressão total (para NH_3 e H_2S tomados juntos) é 0,614 atm. Qual é K_{eq} para esse equilíbrio a 24 °C?

[15.59] Uma amostra de 0,831 g de SO_3 é colocada em um recipiente de 1,00 L e aquecida a 1.100 K. SO_3 decompõe-se em SO_2 e O_2:

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

No equilíbrio a pressão total no recipiente é 1,300 atm. Encontre o valor de K_{eq} para essa reação a 1.100 K.

15.60 O óxido nítrico (NO) reage rapidamente com o gás cloro como segue:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

A 700 K a constante de equilíbrio, K_{eq}, para essa reação é 0,26. Determine o comportamento das seguintes misturas a essa temperatura: **(a)** $P_{NO} = 0{,}15$ atm, $P_{Cl_2} = 0{,}31$ atm e $P_{NOCl} = 0{,}11$ atm; **(b)** $P_{NO} = 0{,}12$ atm, $P_{Cl_2} = 0{,}10$ atm e $P_{NOCl} = 0{,}050$ atm; **(c)** $P_{NO} = 0{,}15$ atm, $P_{Cl_2} = 0{,}20$ atm e $P_{NOCl} = 5{,}10 \times 10^{-3}$ atm.

15.61 A 900 °C, $K_{eq} = 0{,}0108$ para a reação:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Uma mistura de $CaCO_3$, CaO e CO_2 é colocada em um recipiente a 900 °C. Para as seguintes misturas, a quantidade de $CaCO_3$ aumentará, diminuir ou permanecerá a mesma à medida que o sistema aproxima-se do equilíbrio?

(a) 15,0 g de $CaCO_3$, 15,0 g de CaO e 4,25 g de CO_2
(b) 2,50 g de $CaCO_3$, 25,0 g de CaO e 5,66 g de CO_2
(c) 30,5 g de $CaCO_3$, 25,5 g de CaO e 6,48 g de CO_2

15.62 O carbonil de níquel, $Ni(CO)_4$, é um líquido extremamente tóxico com baixo ponto de ebulição. O carbonil de níquel resulta da reação de níquel metálico com monóxido de carbono. Para temperaturas acima do ponto de ebulição (42,2 °C) de $Ni(CO)_4$, a reação é

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

O níquel, que é mais do que 99,9% puro, pode ser produzido pelo *processo do carbonil;* o níquel impuro combina-se com CO a 50 °C para produzir $Ni(CO)_4(g)$. O $Ni(CO)_4$ é, então, aquecido a 200 °C, fazendo-o se decompor de volta a $Ni(s)$ e $CO(g)$. **(a)** Escreva a expressão da constante de equilíbrio para a formação de $Ni(CO)_4$. **(d)** Dadas as temperaturas usadas para as etapas do processo do carbonil, você acha que essa reação é endotérmica ou exotérmica? **(c)** Nos velhos tempos dos automóveis, usavam-se canos de descarga laminados com níquel. Mesmo que a constante de equilíbrio para a formação de $Ni(CO)_4$ seja muito pequena à temperatura dos gases expelidos pelos automóveis, os canos de descarga corroíam-se rapidamente. Explique por que isso ocorria.

15.63 NiO deve ser reduzido a níquel metálico em um processo industrial pelo uso da reação

$$NiO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_2(g)$$

A 1.600 K a constante de equilíbrio para a reação é $K_{eq} = 6{,}0 \times 10^{2}$. Se uma pressão de CO de 150 torr deve ser aplicada na fornalha e a pressão total nunca excede 760 torr, ocorrerá redução?

[15.64] A 700 K a constante de equilíbrio para a reação

$$CCl_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2Cl_2(g)$$

é $K_{eq} = 0{,}76$. Um frasco preenchido com 2,00 atm de CCl_4, que atinge o equilíbrio a 700 K. **(a)** Qual a fração de CCl_4 convertida em C e Cl_2? **(b)** Quais são as pressões parciais de CCl_4 e Cl_2 no equilíbrio?

[15.65] A reação $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$ tem $K_{eq} = 0{,}0870$ a 300 °C. Um frasco é preenchido com 0,50 atm de PCl_3, 0,50 atm de Cl_2 e 0,20 atm de PCl_5 a essa temperatura. **(a)** Use o quociente de reação para determinar o sentido que a reação deve seguir para que o equilíbrio seja atingido. **(b)** Calcule as pressões parciais dos gases no equilíbrio. **(c)** Qual é o efeito que o aumento do volume do sistema terá sobre a fração em quantidade de matéria de Cl_2 na mistura em equilíbrio? **(d)** A reação é exotérmica. Qual é o efeito que o aumento da temperatura do sistema terá sobre a fração em quantidade de matéria de Cl_2 na mistura em equilíbrio?

[15.66] Uma mistura em equilíbrio de H_2, I_2 e HI a 458 °C contém 0,112 mol de H_2, 0,112 mol de I_2 e 0,775 mol de HI em um recipiente de 5,00 L. Quais são as pressões parciais no equilíbrio quando o equilíbrio é restabelecido após a adição de 0,100 mol de HI?

[15.67] Considere a reação hipotética $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$, para a qual $K_{eq} = 0{,}25$ a certa temperatura. Um frasco de reação de 1,00 L é carregado com 1,00 mol de C, que atinge o equilíbrio. Deixe a variável x representar a concentração em quantidade de matéria (mol/L) do composto A presente no equilíbrio. **(a)** Em termos de x, quais são as concentrações no equilíbrio dos compostos B e C? **(b)** Quais os limites que devem ser colocados para o valor de x para que todas as concentrações sejam positivas? **(c)** Colocando as concentrações no equilíbrio (em termos de x) na expressão da

constante de equilíbrio, derive uma equação que pode ser resolvida para x. **(d)** A equação do item (c) é uma equação cúbica (que tem a forma $ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$). Em geral, as equações cúbicas não podem ser resolvidas em padrão fechado. Entretanto, você pode estimar a solução colocando em um gráfico a equação cúbica na faixa permitida que você especificou no item (b). O ponto no qual a equação cúbica cruza o eixo x é a solução. **(e)** A partir do gráfico no item (d), estime as concentrações no equilíbrio de A, B, e C. (*Dica:* você pode conferir a exatidão dessas concentrações na expressão do equilíbrio.

15.68 A 1.200 K a temperatura aproximada dos gases de exaustão dos automóveis (Figura 15.17), K_{eq} para a reação

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$$

é aproximadamente 1×10^{-13}. Supondo que os gases de exaustão (pressão total de 1 atm) contêm 0,2% de CO, 12% de CO_2 e 3% de O_2 por volume, o sistema está em equilíbrio em relação à reação anterior? Com base em sua conclusão, a concentração de CO seria aumentada ou diminuída por um catalisador que aumenta a velocidade da reação anterior?

15.69 Suponha que você trabalhe no Departamento de Patentes dos Estados Unidos da América e um pedido de patente chega a sua mesa reivindicando que um catalisador recentemente desenvolvido era muito superior ao catalisador de Haber para a síntese da amônia, porque o catalisador leva a uma conversão de N_2 e H_2 em amônia em equilíbrio muito maior que o catalisador de Haber sob as mesmas condições. Qual seria sua resposta?

Exercícios cumulativos

15.70 Considere os seguintes equilíbrios em solução aquosa:
(i) $Na(s) + Ag^+(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Ag(s)$
(ii) $3Hg(l) + 2Al^{3+}(aq) \rightleftharpoons 3Hg^{2+}(aq) + 2Al(s)$
(iii) $Zn(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$
(a) Para cada uma das reações, escreva a expressão da constante de equilíbrio para K_{eq}. **(b)** Usando as informações fornecidas na Tabela 4.5, determine se K_{eq} é grande ($K_{eq} >> 1$) ou pequena ($K_{eq} << 1$). Justifique sua resposta. **(c)** A 25 °C a reação $Cd(s) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + Fe(s)$ tem $K_{eq} = 6 \times 10^{-2}$. Se Cd fosse adicionado à Tabela 4.5, você esperaria que ele estivesse acima ou abaixo do ferro? Justifique sua resposta.

15.71 O cloreto de prata, $AgCl(s)$, é um eletrólito forte insolúvel. **(a)** Escreva a equação para a dissolução de $AgCl(s)$ em $H_2O(l)$. **(b)** Escreva a expressão para K_{eq} para a reação do item (a). **(c)** Com base nos dados termoquímicos no Apêndice C e no princípio de Le Châtelier, preveja se a solubilidade de AgCl em H_2O aumenta ou diminui com o aumento da temperatura.

15.72 A reação hipotética $A + B \rightleftharpoons C$ ocorre no sentido direto em uma única etapa. O perfil de energia da reação é mostrado no desenho. **(a)** Qual reação é mais rápida no equilíbrio, a direta ou a inversa? **(b)** Você esperaria o equilíbrio favorecer reagentes ou produtos? **(c)** Em geral, como um catalisador afetaria a razão das constantes de velocidade para as reações direta e inversa? **(e)** Como você esperaria que a constante de equilíbrio da reação variasse com o aumento da temperatura?

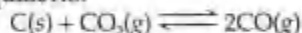
[15.73] Considere o equilíbrio $A \rightleftharpoons B$ abordado nas equações 15.1 a 15.5. Suponha que o único efeito de um catalisador na reação seja abaixar as energias de ativação das reações direta e inversa, como mostrado na Figura 15.16. Usando a equação de Arrhenius (Seção 14.5), prove que a constante de equilíbrio é a mesma para a reação catalisada e para a não-catalisada.

[15.74] A 25 °C a reação

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

tem $K_{eq} = 0{,}120$. Um frasco de 5,00 L é carregado com 0,300 g de $H_2S(g)$ puro a 25 °C. NH_4HS sólido é a seguir adicionado até que reste um excesso de sólido que não reagiu. **(a)** Qual é a pressão inicial de $H_2S(g)$ no frasco? **(b)** Por que a reação não ocorre até que o NH_4HS seja adicionado? **(c)** Quais são as pressões parciais de NH_3 e H_2S no equilíbrio? **(d)** Qual é a fração molar de H_2S na mistura de gases do equilíbrio? **(e)** Qual é a massa mínima, em gramas, de NH_4HS que deve ser adicionada ao frasco para atingir o equilíbrio?

[15.75] Escreva a expressão da constante de equilíbrio para o seguinte equilíbrio:

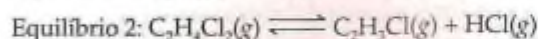
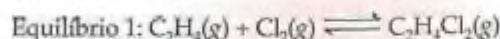
$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

A tabela mostra as porcentagens em quantidade de matéria de $CO_2(g)$ e $CO(g)$ à pressão total de 1 atm para várias temperaturas. Calcule o valor de K_{eq} a cada temperatura. A reação é exotérmica ou endotérmica? Justifique sua resposta.

Temperatura (°C)	CO_2 (% mol)	CO (% mol)
850	6,23	93,77
950	1,32	98,68
1.050	0,37	99,63
1.200	0,06	99,94

15.76 Na Seção 11.5 definimos a pressão de vapor de um líquido em termos de equilíbrio. **(a)** Escreva a equação representando o equilíbrio entre a água líquida e o vapor de água, e a expressão correspondente para a K_{eq}. **(b)** Usando os dados do Apêndice B, dê o valor de K_{eq} para essa reação a 30 °C. **(c)** Qual é o valor de K_{eq} para qualquer líquido em equilíbrio com seu vapor no ponto de ebulição normal do líquido?

[15.77] O cloreto de polivinila (PVC) é um dos mais importantes polímeros comerciais (Tabela 12.1). O PVC é preparado pela polimerização de adição do cloreto de vinila (C_2H_3Cl). O cloreto de vinila é sintetizado a partir do etileno (C_2H_4) em um processo de duas etapas envolvendo os seguintes equilíbrios:

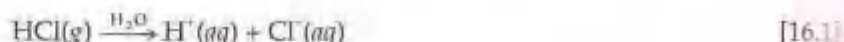
Equilíbrio 1: $C_2H_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4Cl_2(g)$

Equilíbrio 2: $C_2H_4Cl_2(g) \rightleftharpoons C_2H_3Cl(g) + HCl(g)$

O produto do Equilíbrio 1 é o 1,2-dicloroetano, um composto no qual um átomo de cloro está ligado a cada átomo de carbono. **(a)** Desenhe as estruturas de Lewis para $C_2H_4Cl_2$ e C_2H_3Cl. Quais são as ordens de ligação C — C nesses dois compostos? **(b)** Use as entalpias médias de ligação nos dois equilíbrios. **(c)** Como o rendimento de $C_2H_4Cl_2$ no Equilíbrio 1 variaria com a temperatura e com o volume? **(d)** Como o rendimento de C_2H_3Cl no Equilíbrio 2 variaria com a temperatura e com o volume? **(e)** Procure os pontos de ebulição normais do 1,2-dicloroetano e do cloreto de vinila em um livro de referência do tipo do *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Com base nesses dados, proponha um desenho de um reator (semelhante ao da Figura 15.13) que pudesse ser usado para maximizar a quantidade de C_2H_3Cl produzida usando os dois equilíbrios.

Capítulo 16
Equilíbrio
Ácido-Base

Historicamente, os químicos têm procurado relacionar as propriedades de ácidos e bases às suas composições e estruturas moleculares. Por volta de 1830, estava evidente que todos os ácidos continham hidrogênio, mas nem todas as substâncias que continham hidrogênio eram ácidos. Na década de 1880, o químico sueco Svante Arrhenius (1859–1927) ligou o comportamento ácido com a presença de íons H^+ e o comportamento de base com a presença de íons OH^- em solução aquosa. Ele definiu ácidos como substâncias que produzem íons H^+ em água, e bases como substâncias que produzem íons OH^- em água. As propriedades das soluções aquosas de ácidos, como sabor azedo, devem-se a $H^+(aq)$, enquanto as propriedades de soluções aquosas de bases devem-se a $OH^-(aq)$. Mais tarde o conceito de Arrhenius de ácido e base veio a ser expresso da seguinte maneira: *os ácidos são substâncias que, quando dissolvidas em água, aumentam a concentração de íons H^+. De forma semelhante, as bases são substâncias que, quando dissolvidas em água, aumentam a concentração de íons OH^-.*

O cloreto de hidrogênio é um ácido de Arrhenius. O gás cloreto de hidrogênio é altamente solúvel em água por causa de sua reação química com H_2O, que produz íons hidratados H^+ e Cl^-:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [16.1]$$

A solução aquosa de HCl é conhecida como ácido clorídrico. O ácido clorídrico concentrado possui aproximadamente 37% de HCl em massa e 12 mols de HCl em um litro de solução.

O hidróxido de sódio é uma base de Arrhenius. Como NaOH é um composto iônico, ele dissocia-se em íons Na^+ e OH^- quando se dissolve em água com isso liberando íons OH^- em solução.

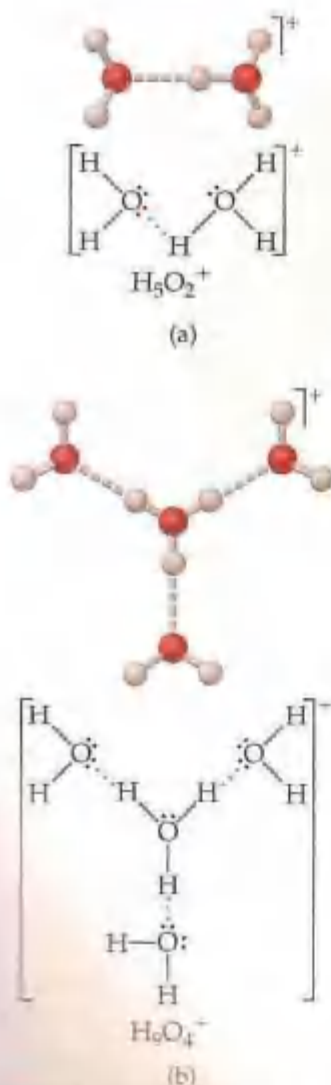



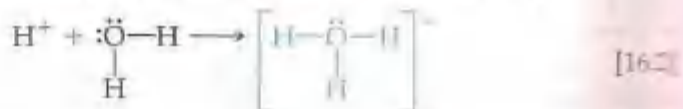
Figura 16.1 Estruturas de Lewis e modelos moleculares para $H_5O_2^+$ e $H_9O_4^+$. Existe boa evidência experimental para a existência dessas duas espécies.

16.2 Ácidos e bases de Brønsted–Lowry

O conceito de ácidos e bases de Arrhenius, embora útil, tem limitações. Porque é restrito a soluções aquosas. Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Brønsted (1879–1947) e o químico inglês Thomas Lowry (1874–1936) propuseram uma definição mais geral de ácidos e bases. O conceito deles é baseado no fato de que as reações ácido–base envolvem transferência de íons H^+ de uma substância para outra.

O íon H^+ em água

Na Equação 16.1 o cloreto de hidrogênio é mostrado ionizando-se em água para formar $H^+(aq)$. *Um íon H^+ é simplesmente um próton sem nenhum elétron de valência em sua vizinhança.* Essa pequena partícula carregada positivamente interage fortemente com os pares de elétrons não-ligantes das moléculas de água para formar os íons hidrogênio hidratados. Por exemplo, a interação de um próton com uma molécula de água forma o **íon hidrônio**, $H_3O^+(aq)$:

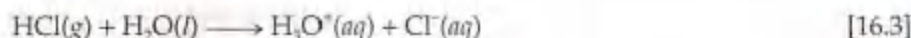
$$H^+ + :\ddot{O}(H)-H \longrightarrow \left[H-\ddot{O}(H)-H\right]^+ \quad [16.2]$$

A formação dos íons hidrônio é um dos aspectos complexos da interação do íon H^+ com água líquida. De fato, o íon H_3O^+ pode formar ligações de hidrogênio com moléculas adicionais de água para gerar aglomerados maiores de íons hidrogênio hidratados, como $H_5O_2^+$ e $H_9O_4^+$ (Figura 16.1).

Os químicos usam $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ de maneira intercambiável para representar a mesma coisa, ou seja, o próton hidratado responsável pelas propriedades características das soluções aquosas de ácidos. Geralmente usamos o íon $H^+(aq)$ por simplicidade e conveniência, como fizemos na Equação 16.1. Entretanto, o íon $H_3O^+(aq)$ representa melhor a realidade.

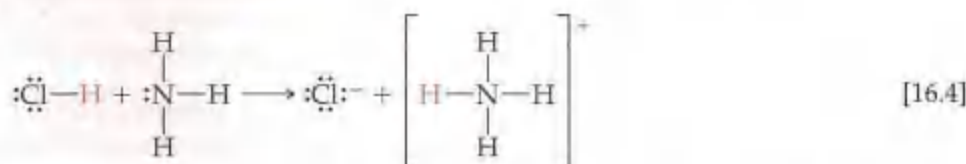
Reações de transferência de próton

Quando examinamos mais de perto a reação que ocorre quando Hcl se dissolve em água, descobrimos que a molécula de HCl transfere um íon H^+ (um próton) para uma molécula de água, como representado na Figura 16.2. Por-

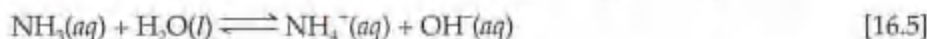
tanto, podemos representar a reação como ocorrendo entre uma molécula de HCl e uma molécula de água para formar os íons hidrônio e cloreto:

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [16.3]$$

Brønsted e Lowry propuseram definir ácidos e bases em termos de suas habilidades de transferir prótons. De acordo com a definição deles, *um ácido é uma substância (molécula ou íon) que pode doar um próton para outra substância.* Analogamente, *uma base é uma substância que pode receber um próton*. Portanto, quando o HCl se dissolve em água (Equação 16.3), HCl atua como um **ácido de Brønsted–Lowry** (ele doa um próton para H_2O), e H_2O age como uma **base de Brønsted–Lowry** (ela recebe um próton de HCl).

Em virtude de a ênfase no conceito de Brønsted–Lowry ser na transferência de próton, o conceito também se aplica às reações que ocorrem em solução aquosa. Na reação entre HCl e NH_3, por exemplo, um próton é transferido do ácido HCl para a base NH_3:

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}-H + :\overset{H}{\underset{H}{N}}-H \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^- + \left[H-\overset{H}{\underset{H}{N}}-H\right]^+ \quad [16.4]$$

Essa reação pode ocorrer na fase gasosa. O filme nebuloso que se forma nas janelas de laboratórios de química geral e nas vidrarias do laboratório é em grande parte NH_4Cl sólido formado pela reação na fase gasosa de HCl com NH_3 (Figura 16.3).

Vamos considerar outro exemplo que compara a relação entre as definições de ácidos e bases de Arrhenius e as definições de Brønsted–Lowry — uma solução aquosa de amônia, na qual ocorre o seguinte equilíbrio:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad [16.5]$$

A amônia é uma base de Arrhenius porque adicionando-a à água há um aumento da concentração de $OH^-(aq)$. Ela é uma base de Brønsted–Lowry porque recebe um próton da H_2O. A molécula de H_2O na Equação 16.5 atua como um ácido de Brønsted–Lowry porque doa um próton para a molécula de NH_3.

Um ácido e uma base sempre atuam juntos na transferência de um próton. Em outras palavras, uma substância pode funcionar como um ácido apenas se outra substância comportar-se simultaneamente como uma base. Para ser um ácido de Brønsted-Lowry, uma molécula ou íon deve ter um átomo de hidrogênio que ela possa perder como um íon H^+. Para ser uma base de Brønsted-Lowry, uma molécula ou íon deve ter um par de elétrons não-ligante que possa ser usado para ligar o íon H^+.

Algumas substâncias podem agir como um ácido em certa reação e como uma base em outras. Por exemplo, H_2O é uma base de Brønsted–Lowry na reação com HCl (Equação 16.3) e um ácido de Brønsted–Lowry na reação com NH_3 (Equação 16.5). Uma substância capaz de agir como ácido ou como base é chamada **anfótera**. Uma substância anfótera age como base quando combinada com algo bem mais ácido que ela própria e como ácido quando combinada com algo bem mais básico que ela.

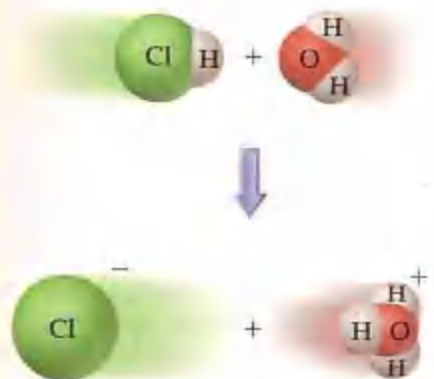
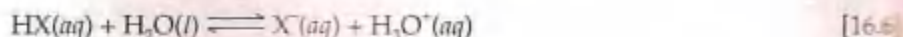



Figura 16.2 Quando um próton é transferido de HCl para H_2O, HCl atua como um ácido de Brønsted–Lowry e H_2O atua como uma base de Brønsted–Lowry.

Figura 16.3 $HCl(g)$, escapando do ácido clorídrico concentrado, e $NH_3(g)$, escapando de uma solução aquosa de amônia (aqui rotulada como hidróxido de amônio), combinam-se para formar uma fumaça branca de $NH_4Cl(s)$.

Pares ácido–base conjugados

Em qualquer equilíbrio ácido–base tanto a reação direta (para a direita) quanto a reação inversa (para a esquerda) envolvem transferências de próton. Por exemplo, considere a reação de um ácido, que denominamos HX, com a água.

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons X^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad [16.6]$$

Na reação direta HX doa um próton para H_2O. Conseqüentemente, HX é um ácido de Brønsted–Lowry, e H_2O é uma base de Brønsted–Lowry. Na reação inversa o íon H_3O^+ doa um próton para o íon X^-, logo H_3O^+ é o ácido e X^- é a base. Quando o ácido HX doa um próton, ele deixa para trás uma substância, X^-, que pode atuar como uma base. Semelhantemente, quando H_2O age como uma base, ela gera H_3O^+, que pode atuar como um ácido.

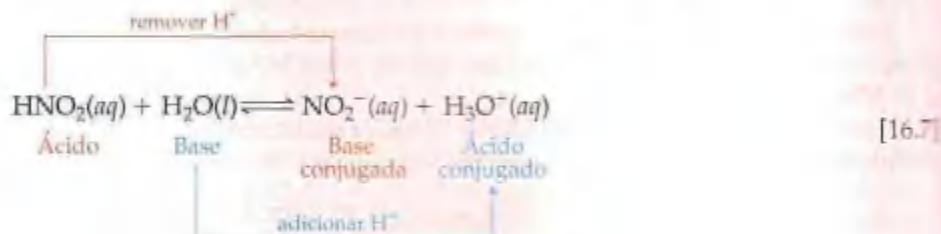
Um ácido e uma base como HX e X^-, que diferem apenas na presença ou ausência de um próton, são chamados **par ácido–base conjugado**. Cada ácido tem uma **base conjugada**, formada pela remoção de um próton de seu ácido. Por exemplo, OH^- é a base conjugada de H_2O, e X^- é a base conjugada de HX. Analogamente, cada base tem associada a ela um **ácido conjugado**, formado pela adição de um próton à base. Assim, H_3O^+ é o ácido conjugado de H_2O, e HX é o ácido conjugado de X^-.

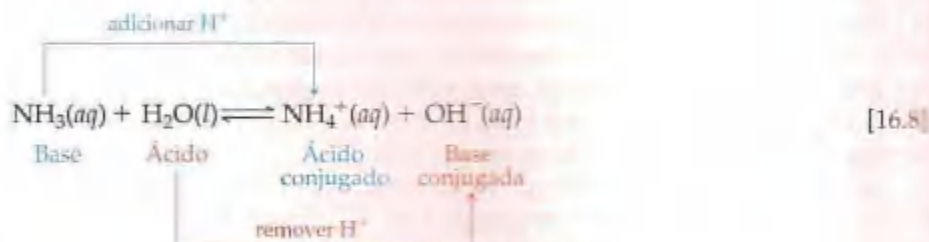
Em muitas reações ácido–base (transferência de próton), podemos identificar dois conjuntos de pares ácido–base conjugado. Por exemplo, considere a reação entre o ácido nitroso (HNO_2) e a água:

remover H^+

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad [16.7]$$

Ácido — Base — Base conjugada — Ácido conjugado

adicionar H^+

Igualmente, para a reação entre NH_3 e H_2O (Equação 16.5), temos:

[16.8]

COMO FAZER 16.1

(a) Qual é a base conjugada de cada um dos seguintes ácidos: $HClO_4$; H_2S; PH_4^+; HCO_3^-?
(b) Qual é o ácido conjugado de cada uma das seguintes bases: CN^-; SO_4^{2-}; H_2O; HCO_3^-?

Solução

Análise: pede-se dar a base conjugada para cada uma das espécies na série e o ácido conjugado para cada uma das espécies em outra série.

Planejamento: a base conjugada de uma substância é simplesmente a substância de origem menos um próton, e o ácido conjugado de uma substância é a substância de origem mais um próton.

Resolução: **(a)** $HClO_4$ menos um próton (H^+) é ClO_4^-. As outras bases conjugadas são HS^-, PH_3 e CO_3^{2-}. **(b)** CN^- mais um próton (H^+) é HCN. Os outros ácidos conjugados são HSO_4^-, H_3O^+ e H_2CO_3.

Observe que o íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-) é anfótero: pode agir como ácido ou como base.

PRATIQUE

Escreva a fórmula para o ácido conjugado de cada um dos itens seguintes: HSO_3^-; F^-; PO_4^{3-}; CO.

Respostas: H_2SO_3; HF; HPO_4^{2-}; HCO^+.

COMO FAZER 16.2

O íon hidrogenossulfito (HSO_3^-) é anfótero. **(a)** Escreva uma equação para a reação de HSO_3^- com água, na qual o íon atua como um ácido. **(b)** Escreva uma equação para a reação de HSO_3^- com água, na qual o íon atua como uma base. Em ambos os casos identifique os pares ácido–base conjugados.

Solução

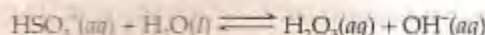
Análise e Planejamento: pede-se escrever duas equações representando as reações entre HSO_3^- e água, na qual HSO_3^- deve doar um próton a ela, conseqüentemente atuando como um ácido de Brønsted–Lowry, e uma outra na qual HSO_3^- deve receber um próton de água, em conseqüência agindo como base. Pede-se também identificar os pares conjugados em cada equação.

Resolução: (a)

$$HSO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Os pares conjugados nessa equação são HSO_3^- (ácido) e SO_3^{2-} (base conjugada); e H_2O (base) e H_3O^+ (ácido conjugado).

(b)

$$HSO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O_3(aq) + OH^-(aq)$$

Os pares conjugados nessa equação são H_2O (ácido) e OH^- (base conjugada); e HSO_3^- (base) e H_2SO_3 (ácido conjugado).

PRATIQUE

Quando óxido de lítio (Li_2O) é dissolvido em água, a solução torna-se básica pela reação do íon óxido (O^{2-}) com água. Escreva a reação que ocorre e identifique os pares ácido–base conjugados.

Resposta: $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + OH^-(aq)$. OH^- é o ácido conjugado da base O^{2-}. OH^- é também a base conjugada do ácido H_2O.

Forças relativas de ácidos e bases

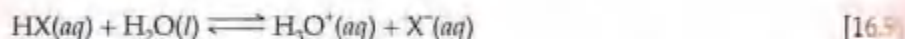
Alguns ácidos são melhores doadores de prótons que outros; algumas bases são melhores receptoras de prótons que outras. Se ordenarmos os ácidos em ordem de habilidades em doar próton, descobriremos que quanto mais facilmente uma substância doa um próton, menos facilmente sua base conjugada o aceita. Analogamente, quanto mais facilmente uma base aceita um próton, menos facilmente seu ácido conjugado o doa. Em outras palavras, *quanto mais forte o ácido, mais fraca sua base conjugada; quanto mais forte a base, mais fraco é seu ácido conjugado*. Dessa forma, se sabemos algo sobre a força de um ácido (sua habilidade em doar prótons), também sabemos algo sobre a força de sua base conjugada (sua habilidade em receber prótons).

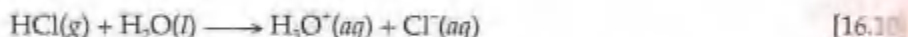
A relação inversa entre as forças dos ácidos e as forças de suas bases conjugadas é ilustrada na Figura 16.4. Aqui agrupamos os ácidos e bases em três categorias abrangentes com base em seus comportamentos em água.

1. Os *ácidos fortes* transferem completamente seus prótons para a água, não deixando nenhuma molécula não dissociada. (Seção 4.3) Suas bases conjugadas têm tendência desprezível para ser protonadas (abstrair prótons) em solução aquosa.
2. Os *ácidos fracos* dissociam-se apenas parcialmente em solução aquosa e, conseqüentemente, existem em solução como uma mistura de moléculas de ácido e íons constituintes. As bases conjugadas de ácidos fracos mostram ligeira habilidade para remover prótons da água. (As bases conjugadas de ácidos fracos são bases fracas.)
3. As substâncias com *acidez desprezível* são aquelas como CH_4, que contêm hidrogênio, mas não demonstram qualquer comportamento ácido em água. Suas bases conjugadas são fortes, reagindo completamente, abstraindo prótons das moléculas de água para formar íons OH^-.

Figura 16.4 Forças relativas de alguns pares ácido–base conjugados, listados um do lado oposto do outro, em duas colunas.

Podemos pensar nas reações de transferência de prótons como sendo governadas pelas habilidades relativas de duas bases para abstrair prótons. Por exemplo, considere a transferência de próton que ocorre quando um ácido HX se dissolve em água:

$$HX(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + X^-(aq) \quad [16.9]$$

Se H_2O (a base na reação direta) é uma base mais forte que X^- (a base conjugada do HX), H_2O abstrairá o próton de HX para produzir H_3O^+ e X^-. Como resultado, o equilíbrio se localizará à direita. Isso descreve o comportamento de um ácido forte em água. Por exemplo, quando HCl se dissolve em água, a solução consiste quase inteiramente em íons H_3O^+ e Cl^- com uma concentração desprezível de moléculas de HCl.

$$HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [16.10]$$

H_2O é uma base mais forte que Cl^- (Figura 16.4), logo H_2O adquire o próton para tornar-se o íon hidrônio.

Quando X^- é uma base mais forte que H_2O, o equilíbrio estará à esquerda. Essa situação ocorre quando HX é um ácido fraco. Por exemplo, uma solução aquosa de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) consiste principalmente em moléculas de $HC_2H_3O_2$ com apenas relativamente poucos íons H_3O^+ e $C_2H_3O_2^-$.

$$HC_2H_3O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq) \quad [16.11]$$

$C_2H_3O_2^-$ é uma base mais forte que H_2O (Figura 16.4) e, conseqüentemente, abstrai o próton de H_3O^+. A partir desses exemplos concluímos que *em qualquer reação ácido–base a posição de equilíbrio favorece a transferência do próton para a base mais forte.*

COMO FAZER 16.3

Para a seguinte reação de transferência de próton, use a Figura 16.4 para determinar se o equilíbrio se localiza predominantemente à esquerda ou à direita:

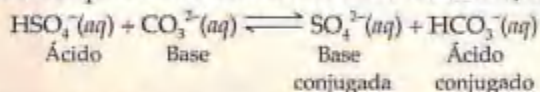
$$HSO_4^-(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + HCO_3^-(aq)$$

Solução

Análise: pede-se determinar se o equilíbrio mostrado se localiza à direita, favorecendo os produtos, ou à esquerda, favorecendo os reagentes.

Planejamento: essa é uma reação de transferência de próton; a posição do equilíbrio favorecerá o próton ir para a mais forte das duas bases. As duas bases na equação são CO_3^{2-}, a base na reação direta como escrita, e SO_4^{2-}, a base conjugada de HSO_4^-. Podemos encontrar as posições relativas dessas duas bases na Figura 16.4 para determinar qual é a base mais forte.

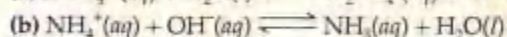
Resolução: CO_3^{2-} aparece mais baixo na coluna da direita na Figura 16.4 e, conseqüentemente, é uma base mais forte que SO_4^{2-}. CO_3^{2-}, portanto, preferencialmente conseguirá o próton para tornar-se HCO_3^-, enquanto SO_4^{2-} permanecerá em sua maior parte não-protonado. O equilíbrio resultante se localizará à direita, favorecendo os produtos.

$$\underset{\text{Ácido}}{HSO_4^-(aq)} + \underset{\text{Base}}{CO_3^{2-}(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{Base conjugada}}{SO_4^{2-}(aq)} + \underset{\text{Ácido conjugado}}{HCO_3^-(aq)}$$

Comentário: dos dois ácidos na equação, HSO_4^- e HCO_3^-, o mais forte doará um próton enquanto o mais fraco reterá o seu. Portanto, o equilíbrio favorece o sentido no qual o próton sai do ácido mais forte e passa a estar ligado à base mais forte. Em outras palavras, a reação favorece o consumo do ácido mais forte e da base mais forte, bem como a formação do ácido e da base mais fracas.

PRATIQUE

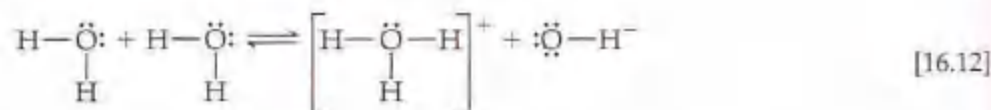
Para cada uma das seguintes reações, use a Figura 16.4 para determinar se o equilíbrio se localiza predominantemente à esquerda ou à direita:

(a) $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq)$

(b) $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_2O(l)$

Respostas: **(a)** esquerda; **(b)** direita.

16.3 Auto-ionização da água

Uma das mais importantes propriedades químicas da água é sua habilidade em agir tanto como ácido de Brønsted quanto como base de Brønsted, dependendo das circunstâncias. Na presença de um ácido, a água age como um receptor de próton; na presença de uma base, a água age como um doador de próton. Assim, uma molécula de água pode doar próton para outra molécula de água:

$$\text{H}-\ddot{\text{O}}\text{:}(\text{H}) + \text{H}-\ddot{\text{O}}\text{:}(\text{H}) \rightleftharpoons \left[\text{H}-\ddot{\text{O}}(\text{H})-\text{H}\right]^{+} + \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H}^{-} \quad [16.12]$$

Chamamos esse processo de **auto-ionização** da água. Nenhuma molécula individual de água permanece ionizada por muito tempo; as reações são extremamente rápidas em ambos os sentidos. À temperatura ambiente apenas em torno de duas de cada 10^9 moléculas estão ionizadas a qualquer momento. Assim, a água pura consiste quase inteiramente em moléculas de H_2O e é um condutor de eletricidade extremamente ruim. Todavia, a auto-ionização da água é muito importante, como veremos em breve.

O produto iônico da água

Como a auto-ionização da água (Equação 16.12) é um processo em equilíbrio, podemos escrever a seguinte expressão da constante de equilíbrio para ela:

$$K_{eq} = [H_3O^+][OH^-] \quad [16.13]$$

Uma vez que a expressão da constante de equilíbrio refere-se especificamente à auto-ionização da água, usamos o símbolo K_w para representar a constante de equilíbrio, que chamamos **constante do produto iônico** da água. A 25 °C, o K_w é igual a $1,0 \times 10^{-14}$. Assim, temos:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (a 25 °C)} \quad [16.14]$$

Como usamos $H^+(aq)$ e $H_3O^+(aq)$ de maneira intercambiável para representar o próton hidratado, a reação de auto-ionização da água pode também ser escrita como:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \quad [16.15]$$

Analogamente, a expressão para K_w pode ser escrita em termos de H_3O^+ ou H^+, e K_w tem o mesmo valor em ambos os casos:

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = [H^+]\,[OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (a 25 °C)} \quad [16.16]$$

Essa expressão da constante de equilíbrio e o valor de K_w a 25 °C são extremamente importantes; você deve memorizá-los.

O que faz a Equação 16.16 particularmente útil é que ela não é apenas aplicável à água pura, mas também a qualquer solução aquosa. Apesar de o equilíbrio entre $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$, bem como outros equilíbrios iônicos, serem afetados em alguma extensão pela presença de íons adicionais em solução, é de costume ignorar esses efeitos exceto nos trabalhos que necessitam de extrema exatidão. Portanto, a Equação 16.16 é tida como válida para qualquer solução aquosa diluída, e pode ser usada para calcular $[H^+]$ (se $[OH^-]$ for conhecida) ou $[OH^-]$ (se $[H^+]$ for conhecida).

Uma solução na qual $[H^+] = [OH^-]$ é conhecida como *neutra*. Na maioria das soluções as concentrações de H^+ e OH^- não são iguais. À medida que a concentração de um desses íons aumenta, a concentração do outro deve diminuir, de forma que o produto de suas concentrações seja igual a $1,0 \times 10^{-14}$. Em soluções ácidas $[H^+]$ supera $[OH^-]$. Em soluções básicas $[OH^-]$ supera $[H^+]$.

COMO FAZER 16.4

Calcule os valores de $[H^+]$ e $[OH^-]$ em uma solução neutra a 25 °C.

Solução

Análise: pede-se determinar as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em uma solução neutra a 25 °C.

Planejamento: usaremos a Equação 16.16 e o fato de que, por definição, $[H^+] = [OH^-]$ em uma solução neutra.

Resolução: representaremos a concentração de H^+ e OH^- em uma solução neutra com x.

Isso nos dá:

$$[H^+][OH^-] = (x)(x) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$x^2 = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$x = 1{,}0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = [H^+] = [OH^-]$$

Em uma solução ácida $[H^+]$ é maior que $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L; e em uma solução básica $[H^+]$ é menor que $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L.

PRATIQUE

Indique se as soluções com cada uma das seguintes concentrações iônicas é neutra, ácida ou básica: **(a)** $[H^+] = 4 \times 10^{-9}$ mol/L; **(b)** $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$ mol/L; **(c)** $[OH^-] = 7 \times 10^{-13}$ mol/L.

Respostas: **(a)** básica; **(b)** neutra; **(c)** ácida.

COMO FAZER 16.5

Calcule a concentração de $H^+(aq)$ em **(a)** uma solução na qual $[OH^-]$ é 0,010 mol/L; **(b)** uma solução na qual $[OH^-]$ é $1{,}8 \times 10^{-9}$ mol/L. *Observe:* nesse problema, e em todos que o seguem, supomos, a menos quando dito o contrário, que a temperatura é 25 °C.

Solução

Análise: pede-se calcular a concentração de íon hidrônio em uma solução aquosa onde a concentração de íon hidróxido é conhecida.

Planejamento: podemos usar a expressão da constante de equilíbrio para a auto-ionização da água e o valor de K_w para achar cada uma das concentrações desconhecidas.

Resolução: **(a)** Usando a Equação 16.16, temos:

$$[H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}010} = 1{,}0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Essa solução é básica porque $[OH^-] > [H^+]$.

(b) Nessa instância

$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-9}} = 5{,}0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Esta solução é ácida porque $[H^+] > [OH^-]$.

PRATIQUE

Calcule a concentração de $OH^-(aq)$ em uma solução na qual **(a)** $[H^+] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L; **(b)** $[H^+] = [OH^-]$; **(c)** $[H^+] = 100 \times [OH^-]$.

Respostas: **(a)** 5×10^{-9} mol/L; **(b)** $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L; **(c)** $1{,}0 \times 10^{-8}$ mol/L.

16.4 A escala de pH

A concentração molar de $H^+(aq)$ em uma solução aquosa é geralmente muito pequena. Por conveniência, em geral usamos $[H^+]$ em termos de **pH**, que é o cologaritmo na base 10 de $[H^+]$.[1]

$$pH = -\log [H^+] \quad [16.17]$$

Se você precisar rever o uso de logaritmo, veja o Apêndice A.

Podemos usar a Equação 16.17 para calcular o pH de uma solução neutra a 25 °C (isto é, na qual $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/L):

$$pH = -\log (1{,}0 \times 10^{-7}) = -(-7{,}00) = 7{,}00$$

1 Como $[H^+]$ e $[H_3O^+]$ são usados de modo intercambiável, você poderá definir o pH como $-\log [H_3O^+]$.

O pH de uma solução neutra é 7,00 a 25 °C.

O que acontece ao pH de uma solução à medida que tornamos a solução ácida? Uma solução ácida é aquela na qual $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}$ mol/L. Por causa do sinal negativo na Equação 16.17, *o pH diminui à proporção que* $[H^+]$ *aumenta*. Por exemplo, o pH de uma solução ácida na qual $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L é:

$$pH = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = -(-3,00) = 3,00$$

A 25 °C o pH de uma solução ácida é menor que 7,00.

Podemos também calcular o pH de uma solução básica, na qual $[OH^-] > 1,0 \times 10^{-7}$ mol/L. Suponha que $[OH^-] = 2,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Podemos usar a Equação 16.16 para calcular $[H^+]$ para essa solução, e a Equação 16.17 para calcular o pH:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,0 \times 10^{-3}} = 5,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(5,0 \times 10^{-12}) = 11,30$$

A 25 °C o pH de uma solução básica é maior que 7,00. As relações entre $[H^+]$, $[OH^-]$ e pH estão resumidas na Tabela 16.1.

Os valores de pH característicos de várias soluções familiares são mostrados na Figura 16.5. Observe que a variação em $[H^+]$ por um fator de 10 faz com que o pH varie de 1. Assim, uma solução de pH 6 tem 10 vezes a concentração de $H^+(aq)$ de uma solução de pH 7.

Você poderia pensar que quando $[H^+]$ fosse muito pequena, como é para alguns dos exemplos mostrados na Figura 16.5, ela não seria importante. Nada está mais longe da verdade. Se $[H^+]$ é parte de uma lei de velocidade cinética, variando sua concentração variará sua velocidade. (Seção 14.3) Portanto, se a lei de velocidade é de primeira ordem $[H^+]$, dobrando-se em sua concentração dobra também a velocidade mesmo que a variação seja meramente de 1×10^{-7} mol/L para 2×10^{-7} mol/L. Em sistemas biológicos, muitas reações envolvem transferências de próton e têm velocidades que dependem de $[H^+]$. Como as velocidades dessas reações são cruciais, o pH dos fluidos biológicos deve ser mantido dentro de limites estreitos. Por exemplo, o sangue humano tem pH normal na faixa de 7,35 a 7,45. Doenças e até a morte podem ser resultantes de variações muito além dessa faixa estreita.

Figura 16.5 Concentrações de H^+ e valores de pH de algumas substâncias comuns a 25 °C. O pH e o pOH podem ser estimados ao se usar concentrações de referência de H^+ e OH^-.

Mais ácido ↑ / Mais básico ↓

Substâncias	$[H^+]$ (mol/L)	pH	pOH	$[OH^-]$ (mol/L)
	$1\ (1\times10^{-0})$	0,0	14,0	1×10^{-14}
Suco gástrico	1×10^{-1}	1,0	13,0	1×10^{-13}
Suco de limão	1×10^{-2}	2,0	12,0	1×10^{-12}
Refrigerante do tipo cola, vinagre	1×10^{-3}	3,0	11,0	1×10^{-11}
Vinho; Tomates	1×10^{-4}	4,0	10,0	1×10^{-10}
Banana; Café	1×10^{-5}	5,0	9,0	1×10^{-9}
Chuva; Saliva	1×10^{-6}	6,0	8,0	1×10^{-8}
Leite; Sangue humano, lágrimas	1×10^{-7}	7,0	7,0	1×10^{-7}
Clara de ovos, água do mar; Bicarbonato de sódio	1×10^{-8}	8,0	6,0	1×10^{-6}
Borax	1×10^{-9}	9,0	5,0	1×10^{-5}
Leite de magnésia; Água de cal	1×10^{-10}	10,0	4,0	1×10^{-4}
	1×10^{-11}	11,0	3,0	1×10^{-3}
Amônia doméstica; Alvejante doméstico	1×10^{-12}	12,0	2,0	1×10^{-2}
NaOH, 0,1 mol/L	1×10^{-13}	13,0	1,0	1×10^{-1}
	1×10^{-14}	14,0	0,0	$1\ (1\times10^{-0})$

TABELA 16.1 Relações entre $[H^+]$, $[OH^-]$ e pH a 25 °C

Tipo de solução	$[H^+]$ (mol/L)	$[OH^-]$ (mol/L)	Valor do pH
Ácida	$> 1{,}0 \times 10^{-7}$	$< 1{,}0 \times 10^{-7}$	$< 7{,}00$
Neutra	$= 1{,}0 \times 10^{-7}$	$= 1{,}0 \times 10^{-7}$	$= 7{,}00$
Básica	$< 1{,}0 \times 10^{-7}$	$> 1{,}0 \times 10^{-7}$	$> 7{,}00$

Uma maneira conveniente de estimar o pH é usar as concentrações de H^+ de referência da Figura 16.5, para as quais $[H^+]$ é igual a 1×10^{-x}, onde x é um número inteiro de 0 a 14. Quando $[H^+]$ for uma dessas concentrações de referência, o pH é simplesmente o valor correspondente de pH, x. Quando $[H^+] = 1 \times 10^{-4}$, por exemplo, o pH é simplesmente 4. Quando $[H^+]$ cai entre duas concentrações de referência, o pH cairá entre os dois valores correspondentes de pH. Considere uma solução que é 0,050 mol/L de H^+. Uma vez que 0,050 (isto é, $5{,}0 \times 10^{-2}$) é maior que $1{,}0 \times 10^{-2}$ e menor que $1{,}0 \times 10^{-1}$, estimamos que o valor do pH estará entre 2,00 e 1,00. Usando a Equação 16.17 para calcular o pH obtém-se 1,30.

COMO FAZER 16.6

Calcule os valores de pH para as duas soluções descritas em "Como fazer 16.5".

Solução

Análise: pede-se determinar o pH de soluções aquosas para as quais já calculamos $[H^+]$.

Planejamento: podemos usar as marcas de referência na Figura 16.5 para determinar o pH para o item **(a)** e estimar o pH do item **(b)**. Podemos a seguir usar a Equação 16.17 para calcular o pH para o item **(b)**.

Resolução: **(a)** Em primeira instância encontramos que $[H^+]$ é $1{,}0 \times 10^{-12}$ mol/L. Apesar de podermos usar a Equação 16.17 para determinar o pH, $1{,}0 \times 10^{-12}$ é uma das marcas de referência na Figura 16.5, logo o pH pode ser determinado sem qualquer cálculo formal.

$$pH = -\log (1{,}0 \times 10^{-12}) = -(-12{,}00) = 12{,}00$$

A regra para usar os algarismos significativos com logaritmo é de que *o número de casas decimais nos logaritmos deve ser igual ao número de algarismos significativos no número original* (veja o Apêndice A). Como $1{,}0 \times 10^{-12}$ tem dois algarismos significativos, o pH tem duas casas decimais, 12,00.

(b) Para a segunda solução, $[H^+] = 5{,}6 \times 10^{-6}$ mol/L. Antes de fazer qualquer cálculo, é útil estimar o pH. Para fazer isso, observamos que $[H^+]$ localiza-se entre 1×10^{-6} e 1×10^{-5}.

$$1 \times 10^{-6} < 5{,}6 \times 10^{-6} < 1 \times 10^{-5}$$

Portanto, esperamos que o pH encontre-se entre 6,0 e 5,0. Usamos a Equação 16.17 para calcular o pH.

$$pH = -\log 5{,}6 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 5{,}25$$

Conferência: depois de calcular um pH, é útil compará-lo sua estimativa. Nesse caso, o pH, como previmos, fica entre 6 e 5. Se tivéssemos calculado o pH e a estimativa não estivesse de acordo, teríamos de reconsiderar os cálculos ou estimativas, ou ambos. Observe que apesar de $[H^+]$ estar no meio das duas concentrações de referência, o pH calculado não está no meio dos dois valores correspondentes de referência. Isso é porque a escala de pH é logarítmica em vez de linear.

PRATIQUE

(a) Em uma amostra de suco de limão $[H^+]$ é $3{,}8 \times 10^{-4}$ mol/L. Qual é o pH? **(b)** Uma solução para limpar janelas comumente disponível tem $[H^+]$ de $5{,}3 \times 10^{-9}$ mol/L. Qual é o pH?

Respostas: **(a)** 3,42; **(b)** 8,28.

COMO FAZER 16.7

Uma amostra de suco de maçã que foi espremido recentemente tem pH de 3,76. Calcule $[H^+]$.

Solução

Análise e Planejamento: precisamos calcular $[H^+]$ a partir do pH. Usaremos a Equação 16.17 para os cálculos, mas, primeiro, usaremos as marcas de referência na Figura 16.5 para estimar $[H^+]$.

Resolução: como o pH está entre 3,0 e 4,0, sabemos que $[H^+]$ estará entre 1×10^{-3} e 1×10^{-4} mol/L. A partir da Equação 16.17, temos:

$$pH = -\log [H^+] = 3{,}76$$

Assim,

$$\log [H^+] = -3{,}76$$

Para encontrar a $[H^+]$ precisamos determinar o *antilog* de $-3{,}76$. As calculadoras científicas têm uma função antilog (algumas vezes rotuladas INV log ou 10^x) que permite fazer o cálculo:

$$[H^+] = \text{antilog}\,(-3{,}76) = 10^{-3{,}76} = 1{,}7 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

Consulte o manual de sua calculadora para descobrir como fazer a operação de antilog. O número de algarismos significativos em $[H^+]$ é dois porque o número de casas decimais no pH é dois.

Conferência: $[H^+]$ calculada cai dentro da faixa estimada.

PRATIQUE

Uma solução formada pela dissolução de um comprimido antiácido tem pH de 9,18. Calcule $[H^+]$.

Resposta: $[H^+] = 6{,}6 \times 10^{-10}$ mol/L

Outras escalas de 'p'

O uso do cologaritmo é também uma maneira conveniente de expressar valores de outras grandezas pequenas. Usamos a convenção de que o cologaritmo de uma grandeza é designado por p (grandeza). Por exemplo, pode-se expressar a concentração de OH^- como pOH:

$$\text{pOH} = -\log [OH^-] \qquad [16.18]$$

Tomando-se o cologaritmo dos dois lados da Equação 16.16

$$-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = -\log K_w \qquad [16.19]$$

obtemos a seguinte expressão útil:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (a 25 °C)} \qquad [16.20]$$

Veremos na Seção 16.8 que as escalas p são também úteis quando trabalhamos com constantes de equilíbrio.

Medindo o pH

O pH de uma solução pode ser medido rapidamente e com exatidão com um *medidor de pH* (Figura 16.6). Um completo entendimento de como esse importante aparelho funciona requer um conhecimento de eletroquímica, assunto que abordaremos no Capítulo 20. De forma breve, o medidor de pH consiste em um par de eletrodos conectados a um medidor capaz de medir pequenas voltagens, na ordem de milivolts. Uma voltagem, que varia com o pH, é gerada quando os eletrodos são colocados em certa solução. Essa voltagem é lida pelo medidor, que é calibrado para fornecer o pH.

Os eletrodos usados nos medidores de pH possuem várias formas e tamanhos, dependendo da finalidade para a qual eles são usados. Os eletrodos têm sido desenvolvidos de forma que sejam tão pequenos que possam ser inseridos dentro de uma única célula viva para que se monitore o pH do meio da célula. Medidores de pH de bolso também estão disponíveis para estudos ambientais, na monitoração dos efluentes industriais e no trabalho agrícola.

Apesar de menos precisos, os indicadores ácido-base podem ser usados para medir o pH. Um indicador ácido-base é uma substância colorida que pode por si mesma existir na forma ácida ou básica. As duas formas têm cores diferentes. Assim, o indicador fica de uma cor em um ácido e de outra em uma base. Se você conhece o pH no qual o indicador passa de uma cor para outra, pode determinar se uma solução tem pH maior ou menor que seu valor. O tornassol, por exemplo, muda de cor na vizinhança do pH 7. Entretanto, a mudança de cor não é muito exata. O tornassol vermelho indica um pH de aproximadamente 5 ou mais baixo, e o azul indica um pH de aproximadamente 8 ou maior.

Figura 16.6 Medidor de pH digital.

Alguns dos indicadores mais comuns estão relacionados na Figura 16.7. O alaranjado de metila, por exemplo, muda de cor em um intervalo de pH de 3,1 a 4,4. Abaixo do pH 3,1 ele está na forma ácida, que é vermelha. No intervalo entre 3,1 e 4,4 ele é gradualmente convertido para sua forma básica, que tem cor amarela. No pH 4,4 a conversão está completa e a solução é amarela. A

Figura 16.7 Faixas de pH para as variações de cor de alguns indicadores ácido–base comuns. A maioria dos indicadores tem faixa útil de aproximadamente 2 unidades de pH.

FILME
Indicadores naturais

fita de papel impregnada com vários indicadores e que vem completa com uma escala comparadora de cor é muito utilizada para determinações aproximadas de pH.

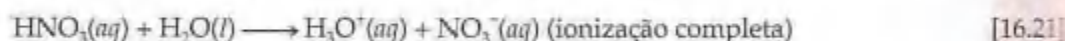
16.5 Ácidos e bases fortes

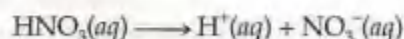
A química de uma solução aquosa geralmente depende do pH da solução. Portanto, é importante examinar como o pH das soluções se relaciona com as concentrações de ácidos e bases fortes. Os ácidos e as bases fortes são *eletrólitos fortes*, existindo em solução aquosa inteiramente como íons. Existem relativamente poucos ácidos e bases fortes comuns, e relacionamos essas substâncias na Tabela 4.2.

ATIVIDADE
Ácidos e bases

Ácidos fortes

Os sete ácidos fortes mais comuns incluem seis ácidos monopróticos (HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_3$ e $HClO_4$) e um diprótico (H_2SO_4). O ácido nítrico (HNO_3) exemplifica o comportamento dos ácidos monopróticos fortes. Para todas as propostas práticas, uma solução aquosa de HNO_3 consiste inteiramente em íons H_3O^+ e NO_3^-.

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq) \text{ (ionização completa)} \qquad [16.21]$$

Não usamos seta dupla para a Equação 16.21 porque a reação localiza-se completamente para a direita, o lado com os íons. (Seção 4.1) Como observado na Seção 16.3, usamos $H_3O^+(aq)$ e $H^+(aq)$ de maneira intercambiável para representar o próton hidratado na água. Assim, geralmente simplificamos as equações para as reações de ionização de ácidos como segue:

$$HNO_3(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Em uma solução aquosa de ácido forte, o ácido normalmente é a única fonte significativa de íons H^+.[2] Como resultado, o cálculo do pH de uma solução de ácido monoprótico forte é direto porque $[H^+]$ é igual à concentração original de ácido. Em uma solução de 0,20 mol/L de $HNO_3(aq)$, por exemplo, $[H^+] = [NO_3^-] = 0{,}20$ mol/L. A situação com o ácido diprótico H_2SO_4 é mais complexa, como veremos na Seção 16.6.

2 Se a concentração do ácido for igual a 10^{-6} mol/L ou menor, precisaremos também considerar os íons H^+ que resultam da auto-ionização de H_2O. Normalmente, a concentração de H^+ de H_2O é tão pequena que pode ser desprezada.

COMO FAZER 16.8

Qual é o pH de uma solução de 0,040 mol/L de $HClO_4$?

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular o pH de uma solução de 0,040 mol/L de $HClO_4$. Uma vez que $HClO_4$ é um ácido forte, ele está completamente ionizado, fornecendo $[H^+] = [ClO_4^-] = 0{,}040$ mol/L. Como $[H^+]$ encontra-se entre as marcas de referência 1×10^{-2} e 1×10^{-1} na Figura 16.5, estimamos que o pH estará entre 2,0 e 1,0.

Resolução: o pH da solução é dado por:

$$pH = -\log(0{,}040) = 1{,}40.$$

Conferência: O pH calculado encontra-se dentro da faixa estimada.

PRATIQUE

Uma solução aquosa de HNO_3 tem pH de 2,34. Qual é a concentração do ácido?

Resposta: 0,0046 mol/L

Bases fortes

Existem relativamente poucas bases fortes comuns. As bases fortes solúveis mais comuns são os hidróxidos iônicos dos metais alcalinos (grupo 1A) e os metais alcalinos **terrosos** (grupo 2A), como NaOH, KOH e $Ca(OH)_2$. Esses compostos dissociam-se completamente em íons em solução aquosa. Portanto, uma solução rotulada de 0,30 mol/L de NaOH consiste em 0,30 mol/L de $Na^+(aq)$ e 0,30 mol/L de $OH^-(aq)$; praticamente não existe NaOH não-dissociado.

Como as bases fortes dissociam-se inteiramente em íons em solução aquosa, o cálculo do pH de suas soluções é também direto, como mostrado em "Como fazer 16.9".

COMO FAZER 16.9

Qual é o pH de **(a)** uma solução de 0,028 mol/L de NaOH; **(b)** uma solução de 0,0011 mol/L de $Ca(OH)_2$?

Solução

Análise: pede-se calcular o pH de duas soluções, dadas as concentrações da base forte para cada uma.

Planejamento: podemos calcular cada pH por dois métodos equivalentes. Primeiro, poderíamos usar a Equação 16.16 para calcular $[H^+]$ e usar a Equação 16.17 para calcular o pH. Alternativamente, poderíamos usar $[OH^-]$ para calcular o pOH e usar a Equação 16.20 para calcular o pH.

Resolução: (a) NaOH dissocia-se em água para fornecer um íon OH^- por fórmula unitária. Conseqüentemente, a concentração de OH^- no item (a) é igual à concentração declarada de NaOH, ou seja 0,028 mol/L.

Método 1:

$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}028} = 3{,}57 \times 10^{-13}\ \text{mol/L} \qquad pH = -\log(3{,}57 \times 10^{-13}) = 12{,}45$$

Método 2:

$$pOH = -\log(0{,}028) = 1{,}55 \qquad pH = 14{,}00 - pOH = 12{,}45$$

(b) $Ca(OH)_2$ é uma base forte que se dissocia em água para fornecer 2 íons OH^- por fórmula unitária. Assim, a concentração de $OH^-(aq)$ para a solução do item (b) é $2 \times (0{,}0011$ mol/L$) = 0{,}0022$ mol/L.

Método 1:

$$[H^+] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{0{,}0022} = 4{,}55 \times 10^{-12}\ \text{mol/L} \qquad pH = -\log(4{,}55 \times 10^{-12}) = 11{,}34$$

Método 2:

$$pOH = -\log(0{,}0022) = 2{,}66 \qquad pH = 14{,}00 - pOH = 11{,}34$$

PRATIQUE

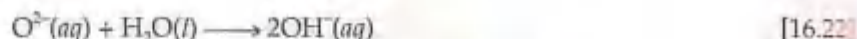
Qual é a concentração de uma solução de **(a)** KOH para a qual o pH é 11,89; **(b)** $Ca(OH)_2$ para a qual o pH é 11,68?

Respostas: **(a)** $7{,}8 \times 10^{-3}$ mol/L; **(b)** $2{,}4 \times 10^{-3}$ mol/L.

Apesar de todos os hidróxidos dos metais alcalinos (grupo 1A) serem eletrólitos fortes, LiOH, RbOH e CsOH não são comumente encontrados em laboratório. Os hidróxidos dos metais alcalinos terrosos mais pesados

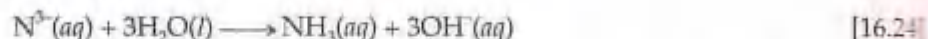
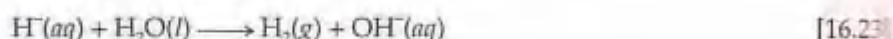
$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ e $Ba(OH)_2$ também são eletrólitos fortes. Entretanto, eles têm solubilidades limitadas, logo são usados apenas quando a alta solubilidade não for crítica.

Soluções fortemente básicas também são formadas por determinadas substâncias que reagem com a água para formar $OH^-(aq)$. A mais comum destas contém o íon óxido. Os óxidos metálicos iônicos, especialmente Na_2O e CaO, são geralmente usados na indústria quando uma base forte é necessária. Cada mol de O^{2-} reage com a água para formar 2 mol de OH^-, virtualmente não deixando O^{2-} em solução:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) \qquad [16.22]$$

Assim, uma solução formada pela dissolução de 0,010 mol de $Na_2O(s)$ em água suficiente para perfazer 1,0 L de solução terá $[OH^-]$ = 0,020 mol/L e um pH de 12,30.

Os hidretos e nitretos iônicos também reagem com H_2O para formar OH^-:

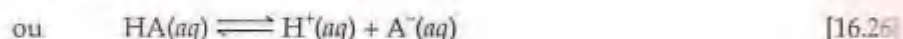
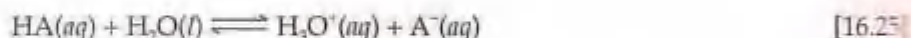
$$H^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + OH^-(aq) \qquad [16.23]$$

$$N^{3-}(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3OH^-(aq) \qquad [16.24]$$

Em virtude dos ânions O^{2-}, H^- e N^{3-} serem bases mais fortes que OH^- (a base conjugada de H_2O), eles são capazes de remover um próton de H_2O.

16.6 Ácidos fracos

A maioria das substâncias ácidas é ácido fraco e, conseqüentemente, ioniza-se apenas parcialmente em soluções aquosas. Podemos usar a constante de equilíbrio para a reação de ionização para expressar a extensão na qual um ácido fraco ioniza-se. Se representarmos um ácido fraco geral como HA, podemos escrever a equação para sua reação de ionização de um dos seguintes modos, dependendo se o próton hidratado é representado como $H_3O^+(aq)$ ou $H^+(aq)$:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad [16.25]$$

$$\text{ou} \qquad HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq) \qquad [16.26]$$

Como $[H_2O]$ é o solvente, ele é omitido da expressão da constante de equilíbrio, que pode ser escrita como:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ou} \quad K_{eq} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Como fizemos com a constante do produto iônico para a auto-ionização da água, trocamos o índice inferior nessa constante de equilíbrio para denominar o tipo de equação à qual ela corresponde.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad [16.27]$$

O índice inferior *a* em K_a denota que ela é uma constante de equilíbrio para a ionização de um ácido, logo K_a é chamada **constante de dissociação ácida**.

A Tabela 6.2 mostra os nomes, as estruturas e os valores de K_a para vários ácidos fracos. Uma relação mais completa é dada no Apêndice D. Muitos ácidos fracos são compostos orgânicos constituídos inteiramente de carbono, hidrogênio e oxigênio. Esses compostos geralmente contêm alguns átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono e outros ligados aos átomos de oxigênio. Em quase todos os casos os átomos de hidrogênio ligados ao carbono não se ionizam em água; em vez disso, o comportamento ácido desses compostos deve-se aos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de oxigênio.

A ordem de grandeza de K_a indica a tendência de o ácido ionizar em água: *quanto maior o valor de* K_a, *mais forte o ácido*. O ácido fluorídrico (HF), por exemplo, é o mais forte relacionado na Tabela 16.2, e o fenol (HOC_6H_5) é o mais fraco. Observe que K_a é normalmente menor que 10^{-3}.

TABELA 16.2 Alguns ácidos fracos em água a 25 °C*

Ácido	Fórmula estrutural	Base conjugada	Reação de equilíbrio	K_a
Fluorídrico (HF)	H—F	F^-	$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$	$6{,}8 \times 10^{-4}$
Nitroso (HNO_2)	H—O—N=O	NO_2^-	$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NO_2^-(aq)$	$4{,}5 \times 10^{-4}$
Benzóico ($HC_7H_5O_2$)	H—O—C(=O)—C₆H₅	$C_7H_5O_2^-$	$HC_7H_5O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_7H_5O_2^-(aq)$	$6{,}3 \times 10^{-5}$
Acético ($HC_2H_3O_2$)	H—O—C(=O)—CH₃	$C_2H_3O_2^-$	$HC_2H_3O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Hipocloroso (HClO)	H—O—Cl	ClO^-	$HClO(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$	$3{,}0 \times 10^{-8}$
Cianídrico (HCN)	H—C≡N	CN^-	$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$	$4{,}9 \times 10^{-10}$
Fenol (HC_6H_5O)	H—O—C₆H₅	$C_6H_5O^-$	$HC_6H_5O(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5O^-(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-10}$

* O próton que se ioniza está mostrado em azul.

Cálculo de K_a a partir do pH

Para se calcular o valor de K_a para um ácido fraco ou o pH de suas soluções, usaremos muitas das habilidades em resolver problemas de equilíbrio que desenvolvemos na Seção 15.5. Em muitos casos a pequena ordem de grandeza de K_a permite-nos usar aproximações para simplificar o problema. Ao fazer esses cálculos, é importante reconhecer que as reações de transferência de próton geralmente são muito rápidas. Como resultado, o pH medido ou calculado de uma solução sempre representa uma condição de equilíbrio.

COMO FAZER 16.10

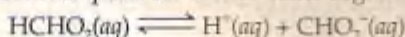
Um estudante preparou uma solução de 0,10 mol/L de ácido fórmico ($HCHO_2$) e mediu seu pH usando um medidor de pH do tipo ilustrado na Figura 16.6. Constatou que o pH a 25 °C é 2,38. **(a)** Calcule K_a para o ácido fórmico nessa temperatura. **(b)** Qual a porcentagem de ácido ionizada nessa solução de 0,10 mol/L?

Solução

Análise: dados a concentração molar de uma solução aquosa de ácido fraco e o pH da solução a 25 °C, pede-se determinar o valor de K_a para o ácido e a porcentagem do ácido ionizada.

Planejamento: apesar de estarmos lidando especificamente com a ionização de um ácido fraco, esse problema é muito similar aos problemas de equilíbrio que encontramos no Capítulo 15. Podemos resolvê-lo usando primeiro o método descrito em "Como fazer 15.8", começando com a reação química e fazendo uma tabela de concentrações iniciais e no equilíbrio.

Resolução: **(a)** O primeiro passo na resolução de qualquer problema é escrever a equação para a reação em equilíbrio. O equilíbrio de ionização para o ácido fórmico pode ser escrito como segue:

$$HCHO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CHO_2^-(aq)$$

A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_a = \frac{[H^+][CHO_2^-]}{[HCHO_2]}$$

A partir do pH medido, podemos calcular $[H^+]$:

$$pH = -\log [H^+] = 2{,}38$$
$$\log[H^+] = -2{,}38$$
$$[H^+] = 10^{-2{,}38} = 4{,}2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Podemos fazer uma pequena contabilidade para determinar as concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio. Imagine que a solução inicialmente seja de 0,10 mol/L de moléculas de $HCHO_2$. Em seguida consideramos a ionização do ácido em H^+ e CHO_2^-. Para cada molécula de $HCHO_2$ que ioniza, um íon H^+ e um íon CHO_2^- são produzidos em solução. Como o pH medido indica que $[H^+] = 4{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L no equilíbrio, podemos construir a seguinte tabela:

	$HCHO_2(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$CHO_2^-(aq)$
Inicial	0,10 mol/L	0	0
Variação	$-4{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L	$+4{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L	$+4{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L
Equilíbrio	$(0{,}10 - 4{,}2 \times 10^{-3})$ mol/L	$4{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L	$4{,}2 \times 10^{-3}$ mol/L

Observe que desprezamos a concentração muito pequena de $H^+(aq)$ devido à auto-ionização de H_2O. Observe também que a quantidade de $HCHO_2$ que se ioniza é muito pequena comparada à concentração inicial do ácido. Para o número de algarismos significativos que estamos usando, a subtração produzirá 0,10 mol/L:

$$(0{,}10 - 4{,}2 \times 10^{-3}) \text{ mol/L} \simeq 0{,}10 \text{ mol/L}$$

Podemos agora inserir as concentrações no equilíbrio na expressão para K_a:

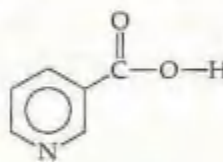
$$K_a = \frac{(4{,}2 \times 10^{-3})(4{,}2 \times 10^{-3})}{0{,}10} = 1{,}8 \times 10^{-4}$$

Conferência: a ordem de grandeza da resposta é razoável porque K_a para um ácido fraco geralmente está entre 10^{-3} e 10^{-10}.

(b) A porcentagem de ácido que ioniza é dada pela concentração de H^+ ou CHO_2^- no equilíbrio, dividida pela concentração inicial do ácido, multiplicada por 100%:

$$\text{Porcentagem de ionização} = \frac{[H^+]_{\text{equilíbrio}}}{[HCHO_2]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{4{,}2 \times 10^{-3}}{0{,}10} \times 100\% = 4{,}2\%$$

PRATIQUE

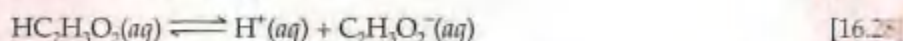
A niacina, uma das vitaminas B, tem a seguinte estrutura molecular:

Uma solução de 0,020 mol/L de niacina tem pH de 3,26. **(a)** Qual é a porcentagem de ácido ionizada nessa solução? **(b)** Qual é a constante de dissociação ácida, K_a, para a niacina?

Respostas: **(a)** 2,7%; **(b)** $1{,}6 \times 10^{-5}$.

Usando K_a para calcular o pH

Sabendo o valor de K_a e a concentração inicial do ácido fraco, podemos calcular a concentração de $H^+(aq)$ em uma solução de ácido fraco. Vamos calcular o pH de uma solução de 0,30 mol/L de ácido acético ($HC_2H_3O_2$), o ácido fraco responsável pelo odor e a acidez característicos do vinagre, a 25 °C.

O *primeiro* passo é escrever o equilíbrio de ionização para o ácido acético:

$$HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq) \quad [16.28]$$

De acordo com a fórmula estrutural do ácido acético, mostrada na Tabela 16.2, o hidrogênio que ioniza é o ligado ao átomo de oxigênio. Escrevemos esse hidrogênio separado dos outros na fórmula para enfatizar que apenas é facilmente ionizado.

O *segundo* passo é escrever a expressão e o valor para a constante de equilíbrio. A partir da Tabela 16.2, temos que $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Portanto, podemos escrever o seguinte:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \quad [16.29]$$

Como *terceiro* passo, precisamos expressar as concentrações envolvidas na reação de equilíbrio. Isso pode ser feito com um pouco de contabilidade, como descrito em "Como fazer 16.10". Como queremos encontrar o valor no equilíbrio para $[H^+]$, vamos chamá-la de x. A concentração do ácido acético antes que haja qualquer ionização é 0,30 mol/L. A equação química nos diz que para cada molécula de $HC_2H_3O_2$ que ioniza, um $H^+(aq)$ e um $C_2H_3O_2^-(aq)$ são formados. Conseqüentemente, se x mols por litro de $H^+(aq)$ formam-se no equilíbrio, x mols por litro de $C_2H_3O_2^-(aq)$ devem também ser formados, e x mols por litro de $HC_2H_3O_2$ devem ser ionizados. Isso dá origem à seguinte tabela com as concentrações no equilíbrio mostradas na última linha:

	$HC_2H_3O_2(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$C_2H_3O_2^-(aq)$
Inicial	0,30 mol/L	0	0
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,30 - x)$ mol/L	x mol/L	x mol/L

Como o *quarto* passo do problema, precisamos substituir as concentrações no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio. As substituições fornecem a seguinte equação:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{(x)(x)}{0,30 - x} = 1,8 \times 10^{-5} \qquad [16.30]$$

Essa expressão leva a uma equação de segundo grau de x, que pode ser resolvida com uma calculadora para resolução de equações ou com a fórmula para equações de segundo grau. Todavia, podemos também simplificar o problema, observando que o valor de K_a é bastante pequeno. Como resultado, antecipamos que o equilíbrio se localizará bem à esquerda e que x será muito pequeno se comparado à concentração inicial de ácido acético. Portanto, *vamos supor* que x seja desprezível em comparação a 0,30, logo 0,30 — x é praticamente igual a 0,30.

$$0,30 - x \simeq 0,30$$

Como veremos, podemos (e devemos!) conferir a validade dessa suposição quando terminamos o problema. Usando essa suposição, a Equação 16.30 se torna agora:

$$K_a = \frac{x^2}{0,30} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Resolvendo para x, temos:

$$x^2 = (0,30)(1,8 \times 10^{-5}) = 5,4 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{5,4 \times 10^{-6}} = 2,3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = x = 2,3 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$pH = -\log(2,3 \times 10^{-3}) = 2,64$$

Devemos agora voltar e conferir a validade da suposição simplificadora de que $0,30 - x \simeq 0,30$. O valor de x que determinamos é tão pequeno que, para esse número de algarismos significativos, a suposição é inteiramente válida. Como x representa a quantidade de matéria por litro de ácido acético que ioniza, vemos que, nesse caso particular, menos de 1% das moléculas de ácido acético ioniza-se:

$$\text{Porcentagem de ionização de } HC_2H_3O_2 = \frac{0,0023\ \text{mol/L}}{0,30\ \text{mol/L}} \times 100\% = 0,77\%$$

Como regra geral, se a grandeza x for maior que 5% do valor inicial, é melhor usar a fórmula para a equações de segundo grau. Você deve sempre conferir a validade de quaisquer suposições simplificadoras depois de resolver o problema.

Finalmente, podemos comparar o valor do pH desse ácido fraco com uma solução de um ácido forte de mesma concentração. O pH da solução de 0,30 mol/L de ácido acético é 2,64. Por comparação, o pH de uma solução de

0,30 mol/L de um ácido forte como HCl é –log (0,30) = 0,52. Como esperado, o pH de uma solução de um ácido fraco é maior que o de uma solução de ácido forte de mesma concentração em quantidade de matéria.

COMO FAZER 16.11

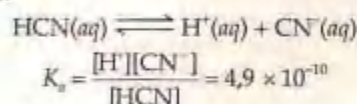
Calcule o pH de uma solução de 0,20 mol/L de HCN. (Recorra à Tabela 16.2 ou ao Apêndice D para achar o valor de K_a.)

Solução

Análise e Planejamento: dada a concentração em quantidade de matéria de um ácido fraco, pede-se o pH. A partir da Tabela 16.2, o K_a para HCN é $4{,}9 \times 10^{-10}$. Prosseguimos como no exemplo que acabamos de fazer no texto, escrevendo a equação química e construindo uma tabela das concentrações no equilíbrio e iniciais na qual a concentração de H^+ no equilíbrio é a incógnita.

Resolução: escrevemos tanto a equação química para a reação de ionização que forma $H^+(aq)$ quanto a expressão da constante de equilíbrio (K_a) para a reação:

$$HCN(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CN^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 4{,}9 \times 10^{-10}$$

Em seguida tabulamos as concentrações das espécies envolvidas na reação de equilíbrio, fazendo $x = [H^+]$ no equilíbrio:

	$HCN(aq)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(aq)$	+ $CN^-(aq)$
Inicial	0,20 mol/L	0	0
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0{,}20 - x)$ mol/L	x mol/L	x mol/L

A substituição das concentrações no equilíbrio a partir da tabela na expressão da constante de equilíbrio produz:

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0{,}20 - x} = 4{,}9 \times 10^{-10}$$

Em seguida fazemos a aproximação de simplificação de que x, a quantidade de ácido que dissocia, é pequena se comparada à concentração inicial, isto é, $0{,}20 - x \cong 0{,}20$.

$$\frac{x^2}{0{,}20} = 4{,}9 \times 10^{-10}$$

Assim,

$$x^2 = (0{,}20)\,(4{,}9 \times 10^{-10}) = 0{,}98 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{0{,}98 \times 10^{-10}} = 9{,}9 \times 10^{-6}\ \text{mol/L} = [H^+]$$

$9{,}9 \times 10^{-6}$ é muito menor que 5% de 0,20, a concentração inicial de HCN. A aproximação de simplificação é, portanto, apropriada. Agora calculamos o pH da solução:

$$pH = -\log [H^+] = -\log (9{,}9 \times 10^{-6}) = 5{,}00$$

PRATIQUE

K_a para a niacina ("Pratique 16.10") é $1{,}6 \times 10^{-5}$. Qual é o pH de uma solução de 0,010 mol/L de niacina?

Resposta: 3,40

O resultado obtido em "Como fazer 16.11" é típico do comportamento dos ácidos fracos; a concentração de $H^+(aq)$ é apenas uma pequena fração da concentração do ácido na solução. As propriedades das soluções ácidas relacionadas diretamente com a concentração de $H^+(aq)$, como a condutividade elétrica e a velocidade de reação com um metal ativo, são muito menos evidentes para uma solução de ácido fraco do que para uma solução de ácido forte. A Figura 16.8 apresenta um experimento que demonstra a diferença na concentração de $H^+(aq)$ em soluções de ácido fraco e forte de mesma concentração. A velocidade da reação com o metal é muito maior para a solução de ácido forte.

Para determinar o pH de uma solução de ácido fraco, você poderia pensar que a porcentagem de ionização do ácido seria mais simples de usar que a constante de dissociação ácida. Entretanto, a porcentagem de ionização em temperatura específica depende não apenas da identidade do ácido, mas também de sua concentração. Como mostrado na Figura 16.9, a porcentagem de ionização de um ácido fraco diminui à medida que a concentração aumenta. Esse fato é demonstrado de forma mais clara em "Como fazer 16.12".

(a)

(b)

Figura 16.8 Demonstração das velocidades de reação relativas de duas soluções ácidas com Mg metálico. (a) O frasco à esquerda contém 1 mol/L de $HC_2H_3O_2$; o frasco à direita contém 1 mol/L de HCl. Cada balão contém a mesma quantidade de Mg metálico. (b) Quando o Mg metálico é jogado no ácido, forma-se H_2. A velocidade de formação de H_2 é maior para a solução de 1 mol/L de HCl à direita, como evidenciado pela presença de mais gás no balão.

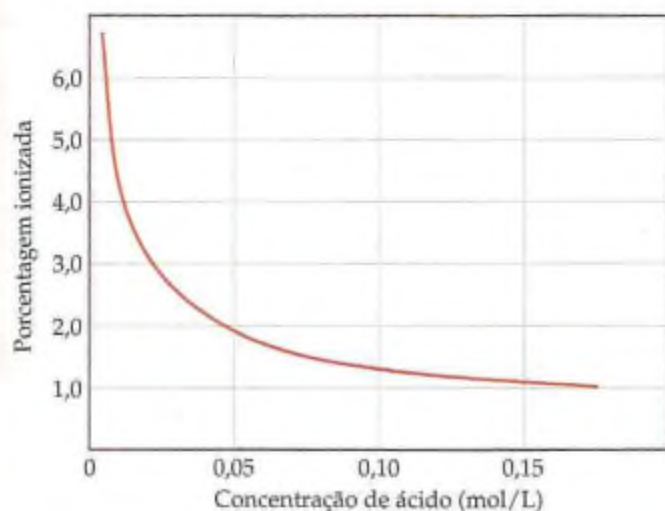



Figura 16.9 A porcentagem de ionização de um ácido fraco diminui com o aumento da concentração. Os dados mostrados são para o ácido acético.

COMO FAZER 16.12

Calcule a porcentagem de moléculas de HF ionizadas em **(a)** uma solução de 0,10 mol/L de HF; **(b)** uma solução de 0,010 mol/L de HF.

Solução

Análise: pede-se calcular a porcentagem de ionização de duas soluções de HF de diferentes concentrações.

Planejamento: abordamos esse problema como abordaríamos os problemas de equilíbrio anteriores. Começamos escrevendo a equação química para o equilíbrio e tabelando as concentrações conhecidas e desconhecidas de todas as espécies. A seguir substituímos as concentrações no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio e achamos a concentração desconhecida, a de H^+.

Resolução: (a) A reação de equilíbrio e as concentrações no equilíbrio são como seguem:

	$HF(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$F^-(aq)$
Inicial	0,10 mol/L	0	0
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,10 - x)$ mol/L	x mol/L	x mol/L

A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(x)}{0,10 - x} = 6,8 \times 10^{-4}$$

Quando tentamos resolver essa equação usando a aproximação $0,10 - x = 0,10$ (isto é, desprezando a concentração de ácido que ioniza em relação à concentração inicial), obtemos:

$$x = 8{,}2 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$$

Uma vez que esse valor é maior que 5% de 0,10 mol/L, devemos trabalhar o problema sem aproximação, usando uma calculadora para a resolução de equações ou a fórmula para equações de segundo grau. Reordenando a equação e escrevendo-a na forma-padrão de uma equação de segundo grau, temos:

$$x^2 = (0{,}10 - x)(6{,}8 \times 10^{-4})$$
$$= 6{,}8 \times 10^{-5} - (6{,}8 \times 10^{-4})x$$
$$x^2 + (6{,}8 \times 10^{-4})x - 6{,}8 \times 10^{-5} = 0$$

Essa equação pode ser resolvida usando a fórmula-padrão para equações de segundo grau.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

A substituição dos números apropriados fornece:

$$x = \frac{-6{,}8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(6{,}8 \times 10^{-4})^2 + 4(6{,}8 \times 10^{-5})}}{2}$$
$$= \frac{-6{,}8 \times 10^{-4} \pm 1{,}6 \times 10^{-2}}{2}$$

Das duas soluções, apenas aquela que fornece um valor positivo para x é quimicamente razoável. Assim,

$$x = [H^+] = [F^-] = 7{,}9 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$$

A partir desse resultado, podemos calcular a porcentagem de moléculas ionizadas:

$$\text{Porcentagem de ionização de HF} = \frac{\text{concentração ionizada}}{\text{concentração original}} \times 100\%$$
$$= \frac{7{,}9 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}}{0{,}10\,\text{mol/L}} \times 100\% = 7{,}9\%$$

(b) Procedendo de maneira semelhante para a solução de 0,010 mol/L, temos:

$$\frac{x^2}{0{,}010 - x} = 6{,}8 \times 10^{-4}$$

Resolvendo a equação de segundo grau resultante, obtemos:

$$x = [H^+] = [F^-] = 2{,}3 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$$

A porcentagem de moléculas ionizadas é:

$$\frac{0{,}0023}{0{,}010} \times 100\% = 23\%$$

Observe que ao diluir a solução por um fator de 10, a porcentagem de moléculas ionizadas aumentou de um fator de 3. Esse resultado está de acordo com o que vimos na Figura 16.9. É também o que esperaríamos a partir do princípio de Le Châtelier. (Seção 15.6) Existem mais 'partículas' ou componentes de reação no lado direito da equação do que no lado esquerdo. A diluição faz com que a reação se desloque no sentido do maior número de partículas porque isso se contrapõe ao efeito de diminuir a concentração delas.

PRATIQUE

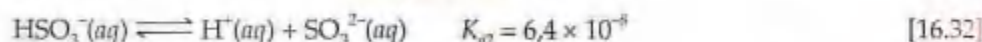
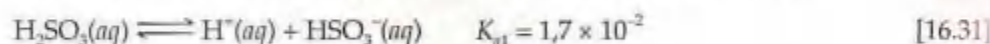
Calcule a porcentagem de moléculas de niacina ionizadas **(a)** na solução de "Pratique 16.11"; **(b)** em uma solução de $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L de niacina.

Respostas: **(a)** 3,9%; **(b)** 12%

Ácidos polipróticos

Muitos ácidos têm mais de um átomo de H ionizável. Eles são conhecidos como **ácidos polipróticos**. Por exemplo, cada um dos átomos de H no ácido sulfuroso (H_2SO_3) pode ionizar-se em etapas sucessivas:

$$H_2SO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 1{,}7 \times 10^{-2} \qquad [16.31]$$

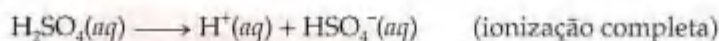
$$HSO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 6{,}4 \times 10^{-8} \qquad [16.32]$$

As constantes de dissociação ácida para esses equilíbrios são chamadas K_{a1} e K_{a2}. Os números nas constantes referem-se ao próton em particular do ácido que está ionizando. Assim, K_{a2} sempre se refere ao equilíbrio envolvendo a remoção do segundo próton de um ácido poliprótico.

No exemplo anterior K_{a2} é muito menor que K_{a1}. Com base nas atrações eletrostáticas, esperaríamos que um próton carregado positivamente fosse mais facilmente perdido da molécula neutra de H_2SO_3 do que do íon HSO_3^- carregado negativamente. Essa observação é geral: *é sempre mais fácil remover o primeiro próton de um ácido poliprótico do que o segundo.* Analogamente, para um ácido com três prótons ionizáveis, é mais fácil remover o segundo próton do que o terceiro. Assim, os valores de K_a tornam-se sucessivamente menores à medida que os prótons são removidos sucessivamente.

A constante de dissociação ácida para alguns ácidos polipróticos comuns estão relacionadas na Tabela 16.3. Uma lista mais completa é dada no Apêndice D. As estruturas para o ácido ascórbico e o ácido cítrico são mostradas na margem. Observe que os valores de K_a para as perdas sucessivas de prótons desses ácidos geralmente diferem por um fator de no mínimo 10^3. Observe também que o valor de K_{a1} para o ácido sulfúrico está listado simplesmente como 'grande'. O ácido sulfúrico é um ácido forte em relação à remoção do primeiro próton. Portanto, a reação para a primeira etapa da ionização localiza-se completamente à direita:

Ácido ascórbico (Vitamina C)

Ácido cítrico

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \qquad \text{(ionização completa)}$$

HSO_4^-, por outro lado, é um ácido fraco para o qual $K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-2}$.

Como K_{a1} é muito maior que as próximas constantes de dissociação para esses ácidos polipróticos, quase todos os $H^+(aq)$ na solução vêm da primeira reação de ionização. Desde que os valores sucessivos de K_a difiram por um fator de 10^3 ou mais, é possível obter uma estimativa satisfatória do pH de soluções de ácidos polipróticos considerando apenas K_{a1}.

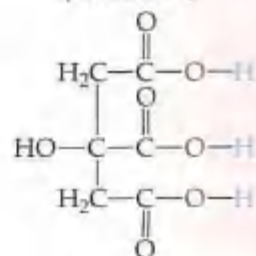
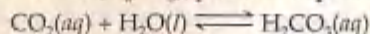



TABELA 16.3 Constantes de dissociação ácida de alguns ácidos polipróticos

Nome	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	$8{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}6 \times 10^{-12}$	
Carbônico	H_2CO_3	$4{,}3 \times 10^{-7}$	$5{,}6 \times 10^{-11}$	
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7{,}4 \times 10^{-4}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	$4{,}0 \times 10^{-7}$
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5{,}9 \times 10^{-2}$	$6{,}4 \times 10^{-5}$	
Fosfórico	H_3PO_4	$7{,}5 \times 10^{-3}$	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$4{,}2 \times 10^{-13}$
Sulfuroso	H_2SO_3	$1{,}7 \times 10^{-2}$	$6{,}4 \times 10^{-8}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Grande	$1{,}2 \times 10^{-2}$	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	$4{,}6 \times 10^{-5}$	

COMO FAZER 16.13

A solubilidade de CO_2 em água pura a 25 °C e 0,1 atm de pressão é 0,0037 mol/L. A prática comum é supor que todo o CO_2 dissolvido está na forma de ácido carbônico (H_2CO_3), produzido pela reação entre CO_2 e H_2O:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Qual é o pH de uma solução de 0,0037 mol/L de H_2CO_3?

Solução

Análise: pede-se determinar o pH de uma solução de 0,0037 mol/L de um ácido poliprótico.

Planejamento: o H_2CO_3 é um ácido diprótico; as duas constantes de dissociação ácida, K_{a1} e K_{a2} (Tabela 16.3), diferem entre si por mais de um fator de 10^3. Conseqüentemente, o pH pode ser determinado considerando apenas K_{a1}, portanto tratamos o ácido como se ele fosse um ácido monoprótico.

Resolução: procedendo como em "Como fazer 16.11 e 16.12", podemos escrever a reação de equilíbrio e as concentrações no equilíbrio como a seguir:

	$H_2CO_3(aq)$ ⇌	$H^+(aq)$ +	$HCO_3^-(aq)$
Inicial	0,0037 mol/L	0	0
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,0037 - x)$ mol/L	x mol/L	x mol/L

A expressão da constante de equilíbrio é como segue:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][CO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{(x)(x)}{0,0037 - x} = 4,3 \times 10^{-7}$$

Resolvendo essa equação com uma calculadora para a resolução de equações, obtemos:

$$x = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Alternativamente, como K_{a1} é pequeno, podemos fazer a aproximação de simplificação de que x é pequeno, de tal forma que:

$$0,0037 - x \simeq 0,0037$$

Portanto,

$$\frac{(x)(x)}{0,0037} = 4,3 \times 10^{-7}$$

Resolvendo para x, temos:

$$x^2 = (0,0037)(4,3 \times 10^{-7}0) = 1,6 \times 10^{-9}$$

$$x = [H^+] = [HCO_3^-] = \sqrt{1,6 \times 10^{-9}} = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

O valor pequeno de x indica que a suposição de simplificação foi justificada. O pH é, portanto,

$$pH = -\log [H^+] = -\log (4,0 \times 10^{-5}) = 4,40$$

Comentário: se fosse pedido para achar $[CO_3^{2-}]$, precisaríamos usar K_{a2}. Vamos ilustrar esse cálculo. Usando os valores da $[HCO_3^-]$ e $[H^+]$ calculados antes, e definindo $[CO_3^{2-}] = y$, temos os seguintes valores das concentrações inicial e no equilíbrio:

	$HCO_3^-(aq)$ ⇌	$H^+(aq)$ +	$CO_3^{2-}(aq)$
Inicial	$4,0 \times 10^{-5}$ mol/L	$4,0 \times 10^{-5}$ mol/L	0
Variação	$-y$ mol/L	$+y$ mol/L	$+y$ mol/L
Equilíbrio	$(4,0 \times 10^{-5} - y)$ mol/L	$(4,0 \times 10^{-5} + y)$ mol/L	y mol/L

Supondo que y seja pequeno comparado a $4,0 \times 10^{-5}$, temos:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{(4,0 \times 10^{-5})(y)}{4,0 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-11}$$

$$y = 5,6 \times 10^{-11} \text{ mol/L} = [CO_3^{2-}]$$

O valor calculado para y é na realidade muito pequeno em comparação com $4,0 \times 10^{-5}$, mostrando que a suposição foi justificada. Ele mostra também que a ionização de HCO_3^- é desprezível comparada à de H_2CO_3, no que concerne à produção de H^+. Entretanto, é a *única* fonte de CO_3^{2-}, que tem uma concentração muito baixa na solução. Os cálculos, desse modo, expressam que em uma solução de dióxido de carbono em água a maioria de CO_2 está na forma de CO_2 ou H_2CO_3, uma pequena fração ioniza-se para formar H^+ e HCO_3^- e uma fração ainda menor ioniza-se para dar CO_3^{2-}.

PRATIQUE

Calcule o pH e a concentração do íon oxalato, $[C_2O_4^{2-}]$, em uma solução 0,020 mol/L de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) (veja Tabela 16.3).

Resposta: pH = 1,80; $[C_2O_4^{2-}] = 6,4 \times 10^{-5}$ mol/L

16.7 Bases fracas

Muitas substâncias comportam-se como bases em água. As bases fracas reagem com água, abstraindo prótons de H_2O, com isso formando o ácido conjugado da base e íons OH^-.

$$B(aq) + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-(aq) \quad [16.33]$$

A base fraca mais comumente encontrada é a amônia.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad [16.34]$$

A expressão da constante de equilíbrio para essa reação pode ser escrita como:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad [16.35]$$

A água é o solvente, de forma que ela é omitida da expressão da constante de equilíbrio.

Como com K_w e K_a, o índice inferior '*b*' denota que essa constante de equilíbrio refere-se a um tipo particular de reação, chamada ionização de uma base fraca em água. A constante K_b é chamada de **constante de dissociação básica.** *A constante K_b sempre se refere ao equilíbrio no qual uma base reage com H_2O para formar o ácido conjugado correspondente e OH^-.* A Tabela 16.4 relaciona os nomes, as fórmulas, as estruturas de Lewis, as reações de equilíbrio e os valores de K_b para várias bases fracas em água. O Apêndice D inclui uma lista mais extensa. Essas bases contêm um ou mais pares de elétrons livres porque um par livre é necessário para formar a ligação com H^+. Observe que nas moléculas neutras na Tabela 16.4 os pares livres estão no átomo de nitrogênio. As outras bases listadas são ânions derivados de ácidos fracos.

TABELA 16.4 Algumas bases fracas e seus equilíbrios em solução aquosa

Base	Estrutura de Lewis	Ácido conjugado	Reação de equilíbrio	K_b
Amônia (NH_3)	H—N̈—H (com H ligado ao N)	NH_4^+	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Piridina (C_5H_5N)	(anel) N:	$C_5H_5NH^+$	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1{,}7 \times 10^{-9}$
Hidroxilamina (H_2NOH)	H—N̈—ÖH (com H ligado ao N)	H_3NOH^+	$H_2NOH + H_2O \rightleftharpoons H_3NOH^+ + OH^-$	$1{,}1 \times 10^{-8}$
Metilamina (NH_2CH_3)	H—N̈—CH₃ (com H ligado ao N)	$NH_3CH_3^+$	$NH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3CH_3^+ + OH^-$	$4{,}4 \times 10^{-4}$
Íon hidrossulfito (HS^-)	[H—S̈:]⁻	H_2S	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-7}$
Íon carbonato (CO_3^{2-})	[:Ö: ligado a C; :Ö: e Ö ligados a C]²⁻	HCO_3^-	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-4}$
Íon hipoclorito (ClO^-)	[:C̈l—Ö:]⁻	HClO	$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$	$3{,}3 \times 10^{-7}$

COMO FAZER 16.14

Calcule a concentração de OH^- em uma solução de 0,15 mol/L de NH_3.

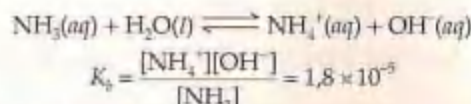
Solução

Análise: dada a concentração de uma base fraca, pede-se determinar a concentração de OH^-.

Planejamento: usaremos aqui praticamente o mesmo procedimento usado na resolução de problemas envolvendo a ionização de ácidos fracos, isto é, escreveremos a equação química e tabelaremos as concentrações inicial e no equilíbrio.

Resolução: primeiro escrevemos a reação de ionização e a expressão da constante de equilíbrio (K_b) correspondente.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Tabelamos as concentrações no equilíbrio envolvidas no equilíbrio.

	$NH_3(aq)$	+ $H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$ $NH_4^+(aq)$	+ $OH^-(aq)$
Inicial	0,15 mol/L	–	0	0
Variação	$-x$ mol/L	–	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,15 - x)$ mol/L	–	x mol/L	x mol/L

(Ignoramos a concentração de H_2O porque ela não está envolvida na expressão da constante de equilíbrio.) A inserção dessas grandezas na expressão da constante de equilíbrio fornece o seguinte:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(x)(x)}{0,15 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Como K_b é pequeno, podemos desprezar a pequena quantidade de NH_3 que reage com a água, em comparação à concentração total de NH_3, isto é, podemos desprezar x em relação a 0,15 mol/L.

Então temos

$$\frac{x^2}{0,15} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = (0,15)(1,8 \times 10^{-5}) = 2,7 \times 10^{-6}$$

$$x = [NH_4^+] = [OH^-] = \sqrt{2,7 \times 10^{-6}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Conferência: o valor obtido para x é apenas aproximadamente 1% da concentração de NH_3, 0,15 mol/L. Conseqüentemente, desprezar x em relação a 0,15 foi justificado.

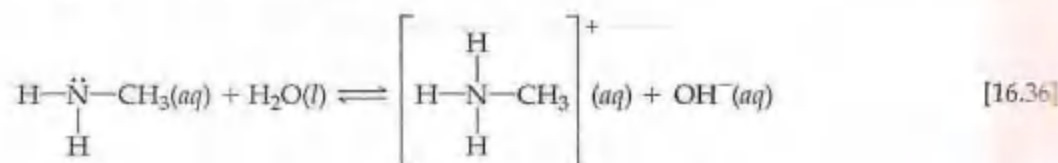
PRATIQUE

Qual dos seguintes compostos deve produzir o maior pH como uma solução de 0,05 mol/L: piridina, metilamina ou ácido nitroso?

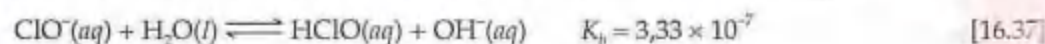
Resposta: metilamina.

Tipos de bases fracas

Como podemos reconhecer a partir de uma fórmula química se uma molécula ou íon é capaz de comportar-se como uma base fraca? As bases fracas estão dentro de duas categorias gerais. A primeira categoria contém substâncias neutras que têm um átomo com um par de elétrons não-ligante que pode servir como um receptor de próton. A maioria dessas bases, incluindo todas as bases não carregadas listadas na Tabela 16.4, contém um átomo de nitrogênio. Essas substâncias incluem a amônia e uma classe de compostos relacionados chamada **amina**. Nas aminas orgânicas, uma ou mais ligações N—H no NH_3 é substituída por uma ligação entre N e C. Assim, a substituição de uma ligação N—H em NH_3 por uma ligação N—CH_3 fornece a metilamina, NH_2CH_3 (geralmente escrita CH_3NH_2). Como NH_3, as aminas podem abstrair um próton da molécula de água para formar uma ligação N–H adicional, como mostrado aqui para a metilamina:

$$H{-}\ddot{N}(H){-}CH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons \left[H{-}N(H)(H){-}CH_3\right]^+(aq) + OH^-(aq) \qquad [16.36]$$

A fórmula química para o ácido conjugado da metilamina é geralmente escrita $CH_3NH_3^+$.

A segunda categoria geral das bases fracas consiste em ânions de ácidos fracos. Em uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (NaClO), por exemplo, NaClO dissolve-se em água para dar íons Na^+ e ClO^-. O íon Na^+ é sempre um íon espectador nas reações ácido–base. (Seção 4.3) Entretanto, o íon ClO^- é a base conjugada de um ácido fraco, ácido hipocloroso. Conseqüentemente, o íon ClO^- age como uma base fraca em água:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 3,33 \times 10^{-7} \qquad [16.37]$$

COMO FAZER 16.15

Uma solução é preparada pela adição de hipoclorito de sódio (NaClO) sólido em água suficiente para perfazer 2,00 L de solução. Se a solução tem um pH de 10,50, qual a quantidade de matéria de NaClO adicionada?

Solução

Análise e Planejamento: dado o pH de 2,00 L de uma solução de NaClO, devemos calcular a quantidade de matéria de NaClO necessária para elevar o pH para 10,50. NaClO é um composto iônico consistindo em íons Na^+ e ClO^-. Como tal, ele é um eletrólito forte que se dissocia completamente em solução em Na^+, que é um íon espectador, e íon ClO^-, que é uma base fraca com $K_b = 3{,}33 \times 10^{-7}$ (Equação 16.37). A partir do pH podemos determinar a concentração no equilíbrio de OH^-. Podemos, por isso, construir uma tabela das concentrações inicial e no equilíbrio na qual a concentração inicial de ClO^- é a incógnita.

Resolução: podemos calcular $[OH^-]$ usando a Equação 16.16 ou a Equação 16.19; usaremos aqui o último método:

$$pOH = 14{,}00 - pH = 14{,}00 - 10{,}50 = 3{,}50$$

$$[OH^-] = 10^{-3{,}50} = 3{,}16 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

Essa concentração é alta o suficiente para que possamos supor que a Equação 16.37 é a única fonte de OH^- produzido pela auto-ionização de H_2O. Agora podemos supor um valor de x para a concentração inicial de ClO^- e resolver o problema de equilíbrio da maneira usual:

	$ClO^-(aq)$ +	$H_2O(l)$ ⇌	$HClO(aq)$ +	$OH^-(aq)$
Inicial	x mol/L	–	0	0
Variação	$-3{,}16 \times 10^{-4}$ mol/L	–	$+3{,}16 \times 10^{-4}$ mol/L	$+3{,}16 \times 10^{-4}$ mol/L
Equilíbrio	$(x - 3{,}16 \times 10^{-4})$ mol/L	–	$3{,}16 \times 10^{-4}$ mol/L	$3{,}16 \times 10^{-4}$ mol/L

Agora usamos a expressão para a constante de dissociação básica para calcular x:

$$K_b = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-]} = \frac{(3{,}16 \times 10^{-4})^2}{x - 3{,}16 \times 10^{-4}} = 3{,}33 \times 10^{-7}$$

Assim,

$$x = \frac{(3{,}16 \times 10^{-4})^2}{3{,}33 \times 10^{-7}} + (3{,}16 \times 10^{-4}) = 0{,}30\ \text{mol/L}$$

Dizemos que a solução é 0,30 mol/L de NaClO, apesar de parte dos íons ClO^- reagirem com a água. Como a solução é 0,30 mol/L de NaClO e o volume total da solução é 2,00 L, 0,60 mol de NaClO é a quantidade de sal que foi adicionada à água.

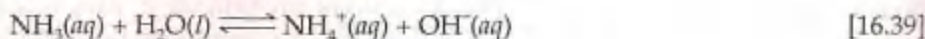
PRATIQUE

Uma solução de NH_3 em água tem um pH de 10,50. Qual é a concentração em quantidade de matéria da solução?
Resposta: 0,0056 mol/L

16.8 Relação entre K_a e K_b

Vimos de uma maneira qualitativa que os ácidos mais fortes têm bases conjugadas mais fracas. Para ver se podemos encontrar uma relação *quantitativa* correspondente, vamos considerar o par ácido-base conjugado NH_4^+ e NH_3. Cada uma dessas espécies reage com a água:

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq) \qquad [16.38]$$

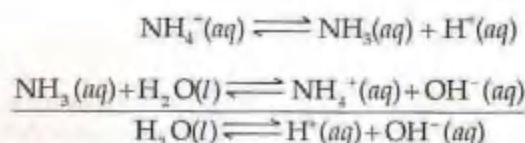
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad [16.39]$$

Cada um desses equilíbrios é expresso por uma constante de dissociação característica:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Quando as equações 16.38 e 16.39 são somadas, as espécies NH_4^+ e NH_3 cancelam-se e ficamos apenas com a auto-ionização da água.

$$NH_4^+(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H^+(aq)$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Recorde que quando duas equações são somadas para fornecer uma terceira, a constante de equilíbrio associada com a terceira equação é igual ao produto das constantes de equilíbrio para as duas equações que foram somadas. (Seção 15.2)

Aplicando essa regra ao presente exemplo, quando multiplicamos K_a e K_b, obtemos o seguinte:

$$K_a \times K_b = \left(\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}\right)\left(\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}\right)$$

$$= [H^+][OH^-] = K_w$$

Portanto, o resultado da multiplicação de K_a por K_b é exatamente a constante do produto iônico da água, K_w (Equação 16.16). Além do mais, isso é o que esperaríamos, porque a soma das equações 16.38 e 16.39 nos dá o equilíbrio de auto-ionização da água, para a qual a constante de equilíbrio é K_w.

Essa relação é tão importante que ela deve receber atenção especial: *o produto da constante de dissociação ácida para um ácido e a constante de dissociação básica para a respectiva base conjugada é a constante do produto iônico da água.*

$$K_a \times K_b = K_w \quad [16.40]$$

À medida que a força de um ácido aumenta (maior K_a), a força de sua base conjugada deve diminuir (menor K_b) de tal forma que o produto $K_a \times K_b$ seja igual a $1,0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. Os dados de K_a e K_b na Tabela 16.5 demonstram essa relação.

TABELA 16.5 Alguns pares ácido–base conjugados

Ácido	K_a	Base	K_b
HNO_3	(Ácido forte)	NO_3^-	(Basicidade desprezível)
HF	$6,8 \times 10^{-4}$	F^-	$1,5 \times 10^{-11}$
$HC_2H_3O_2$	$1,8 \times 10^{-5}$	$C_2H_3O_2^-$	$5,6 \times 10^{-10}$
H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	HCO_3^-	$2,3 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$
HCO_3^-	$5,6 \times 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$1,8 \times 10^{-4}$
OH^-	(Acidez desprezível)	O^{2-}	(Base forte)

Usando a Equação 16.40, podemos calcular K_b para qualquer base fraca se conhecermos K_a para seu ácido conjugado. Similarmente, podemos calcular K_a para um ácido fraco se conhecermos K_b para sua base conjugada. Como conseqüência prática, as constantes de ionização são geralmente listadas para apenas um membro de um par ácido–base conjugado. Por exemplo, o Apêndice D não contém os valores de K_b para os ânions de ácidos fracos porque podem ser facilmente calculados a partir dos valores tabelados de K_a para seus ácidos conjugados.

Se você procurar os valores para as constantes de dissociação ácida e básica em um manual de química, você os encontrará expressos em pK_a e pK_b (isto é, como $-\log K_a$ ou $-\log K_b$). (Seção 16.4) A Equação 16.40 pode ser escrita em termos de pK_a e pK_b ao se tomar o cologaritmo em ambos os membros.

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14,00 \text{ a } 25\ ^\circ C \quad [16.41]$$

A química no trabalho Aminas e cloridratos de aminas

Muitas aminas com baixa massa molecular têm odores desagradáveis 'de peixe'. As aminas e NH_3 são produzidos pela decomposição anaeróbica (ausência de O_2) de animais mortos e matéria vegetal. Duas dessas aminas com odores desagradáveis são $H_2N(CH_2)_4NH_2$, conhecida como *putrescina*, e $H_2N(CH_2)_5NH_2$, conhecida como *cadaverina*.

Muitos medicamentos, incluindo quinina, codeína, cafeína e anfetamina (Benzedrina™), são aminas. Como outras aminas, essas substâncias são bases fracas; o nitrogênio da amina é facilmente protonado com tratamento com um ácido. Os produtos resultantes são chamados *sais ácidos*. Se usamos A como abreviatura para uma amina, o sal ácido formado pela reação com o ácido clorídrico pode ser escrito como AH^+Cl^-. É também algumas vezes escrito como A·HCl e chamado cloridrato. O cloridrato de anfetamina, por exemplo, é o sal ácido formado pelo tratamento da anfetamina com HCl:

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\ddot{N}H_2(aq) + HCl(aq) \longrightarrow$$

Anfetamina

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-NH_3^+Cl^-(aq)$$

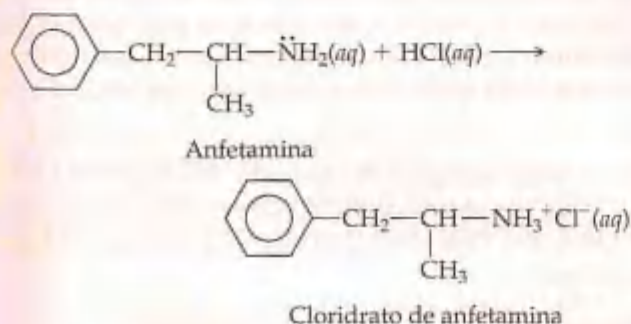
Cloridrato de anfetamina

Tais sais ácidos são muito menos voláteis, mais estáveis e geralmente mais solúveis em água que a amina neutra correspondente. Muitos medicamentos que são aminas são vendidos e administrados como sais ácidos. Alguns exemplos de medicamentos vendidos sem receita médica que contêm cloridratos de aminas como princípio ativo são mostrados a seguir.

Figura 16.10 Alguns medicamentos vendidos sem receita médica nos quais um cloridrato de amina é o princípio ativo principal.

COMO FAZER 16.16

Calcule **(a)** a constante de dissociação básica, K_b, para o íon fluoreto (F^-); **(b)** a constante de dissociação ácida, K_a, para o íon amônio (NH_4^+).

Solução

Análise: pede-se determinar as constantes de dissociação para F^-, a base conjugada de HF, e de NH_3^+, o ácido conjugado de NH_3.

Planejamento: apesar de nem F^- nem NH_4^+ aparecerem nas tabelas, podemos encontrar os valores tabelados para as constantes de ionização para HF e NH_3, e usar a relação entre K_a e K_b para calcular as constantes de ionização para cada um dos conjugados.

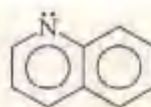
Resolução: **(a)** K_a para o ácido fraco, HF, é dado na Tabela 16.2 e no Apêndice D como $K_a = 6{,}8 \times 10^{-4}$. Podemos usar a Equação 16.40 para calcular K_b para a base conjugada, F^-:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}8 \times 10^{-4}} = 1{,}5 \times 10^{-11}$$

(b) K_b para NH_3 é listado na Tabela 16.4 e no Apêndice D como $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Usando a Equação 16.40, podemos calcular K_a para o ácido conjugado, NH_4^+:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

PRATIQUE

(a) Qual dos seguintes ânions tem a maior constante de dissociação básica: NO_2^-, PO_4^{3-} ou N_3^-? **(b)** A base quinolina tem a seguinte estrutura:

O respectivo ácido conjugado está descrito nos livros de química como tendo um pK_a de 4,90. Qual é a constante de dissociação básica da quinolina?

Respostas: **(a)** PO_4^{3-} ($K_b = 2,4 \times 10^{-2}$); **(b)** $7,9 \times 10^{-10}$.

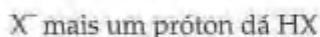
16.9 Propriedades ácido–base de soluções de sais

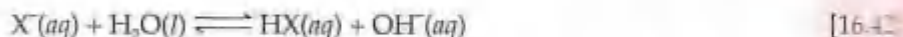
Mesmo antes de começar este capítulo, você já conhecia muitas substâncias ácidas, como HNO_3, HCl e H_2SO_4, e outras básicas, como NaOH e NH_3. Entretanto, as recentes abordagens indicaram que os íons podem também exibir propriedades ácidas ou básicas. Por exemplo, calculamos K_a para NH_4^+ e K_b para F^- em "Como fazer 16.16". Tal comportamento implica que as soluções de sais possam ser ácidas ou básicas. Antes de prosseguirmos com abordagens adicionais de ácidos e bases, vamos examinar a maneira como os sais dissolvidos podem afetar o pH.

Podemos supor que quando os sais se dissolvem em água, eles estão completamente dissociados; aproximadamente todos os sais são eletrólitos fortes. Em conseqüência, as propriedades das soluções de sais devem-se ao comportamento de seus cátions e ânions constituintes. Muitos íons são capazes de reagir com água para gerar $H^+(aq)$ ou $OH^-(aq)$. Esse tipo de reação é normalmente chamada **hidrólise**. O pH de uma solução aquosa de sal pode ser previsto qualitativamente considerando-se os íons dos quais o sal é composto.

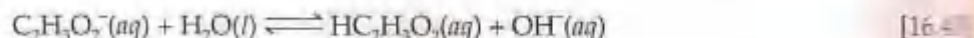
Uma habilidade do ânion para reagir com água

Em geral, um ânion, X^-, em solução pode ser considerado a base conjugada de um ácido. Por exemplo, Cl^- é a base conjugada de HCl e $C_2H_3O_2^-$ é a base conjugada de $HC_2H_3O_2$. A produção de hidróxido por um ânion que reage com a água depende da força do ácido com o qual ele é conjugado. Para identificar o ácido e estimar sua força, podemos simplesmente adicionar um próton à fórmula do ânion:

$$X^- \text{ mais um próton dá } HX$$

Se o ácido determinado dessa maneira for um dos ácidos fortes listados no início da Seção 16.5, o ânion em questão terá tendência desprezível para abstrair prótons de água (Seção 16.2) e o seguinte equilíbrio se localiza inteiramente à esquerda:

$$X^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HX(aq) + OH^-(aq) \qquad [16.42]$$

Conseqüentemente, o ânion X^- não afetará o pH da solução. A presença de Cl^- em uma solução aquosa, por exemplo, não resulta em uma produção de qualquer OH^- e não afeta o pH.

Contrariamente, se HX *não* é um dos sete ácidos fortes, ele é um ácido fraco. Nesse caso, a base conjugada X^- reagirá até uma pequena extensão com água para produzir o ácido fraco e íons hidróxidos, assim fazendo com que o pH seja maior (mais básico) do que ele seria. O íon acetato ($C_2H_3O_2^-$), por exemplo, sendo a base conjugada de um ácido fraco, reage com a água para produzir ácido acético e íons hidróxido, aumentando dessa forma o pH da solução.[3]

$$C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HC_2H_3O_2(aq) + OH^-(aq) \qquad [16.43]$$

Os ânions que ainda têm prótons ionizáveis, como HSO_3^-, são anfóteros: podem agir como ácidos ou como bases ("Como fazer 16.2"). O comportamento deles diante da água será determinado pelas ordens de grandeza relativas de K_a e K_b para o íon, como mostrado em "Como fazer 16.17".

3 Essas regras aplicam-se aos que são chamados sais normais. Estes não contêm prótons ionizáveis no ânion. O pH de um sal ácido (como $NaHCO_3$ ou NaH_2PO_4) é afetado não apenas pela hidrólise do ânion, mas também por sua dissociação ácida, como mostrado em "Como fazer 16.17".

(a) (b) (c)

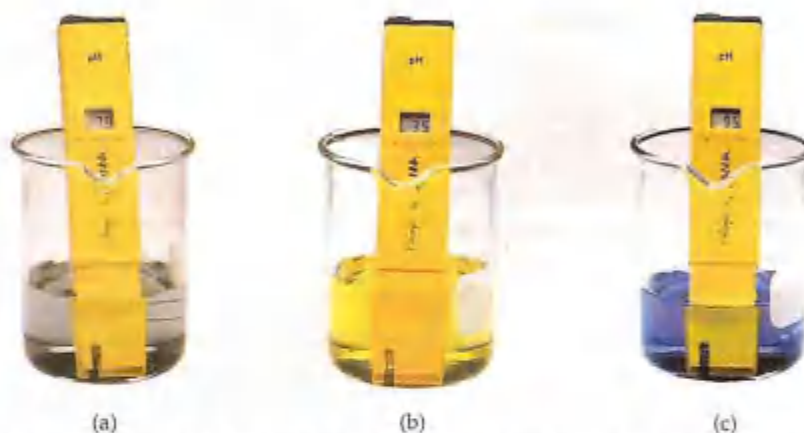
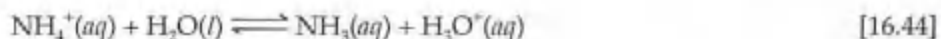



Figura 16.11 Dependendo dos íons envolvidos, as soluções de sais podem ser neutras, ácidas ou básicas. Essas três soluções contêm o indicador ácido–base azul de bromotimol. (a) A solução de NaCl é neutra (pH = 7,0); (b) a solução de NH_4Cl é ácida (pH = 3,5); (c) a solução de NaClO é básica (pH = 9,5).

Uma habilidade do cátion para reagir com água

Os cátions poliatômicos cujas fórmulas contêm um ou mais prótons podem ser considerados ácidos conjugados de bases fracas. NH_4^+, por exemplo, é o ácido conjugado da base fraca NH_3. Recorde-se da Seção 16.2 do inverso da relação entre a força de uma base e a de seu ácido conjugado. Portanto, um cátion como NH_4^+ doará um próton para a água, produzindo íons hidrônio e baixando o pH:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \qquad [16.44]$$

A maioria dos íons metálicos pode também reagir com água para diminuir o pH de uma solução aquosa. O mecanismo pelo qual os íons metálicos produzem soluções ácidas é descrito na Seção 16.11. Entretanto, os íons de metais alcalinos e de metais alcalinos terrosos mais pesados não reagem com água e, conseqüentemente, não afetam o pH. Observe que essas exceções são os cátions encontrados nas bases fortes. (Seção 16.5)

Efeito combinado de cátion e ânion em solução

Se uma solução aquosa de sal contém um ânion que não reage com água e um cátion que não reage com água, esperamos que o pH seja neutro. Se a solução contém um ânion que reage com água para produzir hidróxido e um cátion que não reage com água, esperamos que o pH seja básico. Se a solução contém um cátion que reage com água para produzir hidrônio e um ânion que não reage com água, esperamos que o pH seja ácido. Finalmente, uma solução pode conter um ânion e um cátion, *ambos* capazes de reagir com água. Nesse caso, tanto o hidróxido quanto o hidrônio serão produzidos. Se a solução for básica, neutra ou ácida dependerá das habilidades relativas dos íons em reagir com água.

Para resumir:

1. Um ânion que é a base conjugada de um ácido forte, por exemplo, Br^-, não afetará o pH de uma solução.
2. Um ânion que é a base conjugada de um ácido fraco, por exemplo, CN^-, fará com que o pH aumente.
3. Um cátion que é o ácido conjugado de uma base fraca, por exemplo, $CH_3NH_3^+$, provocará diminuição no pH.
4. Com a exceção dos íons do grupo 1A e dos membros mais pesados do grupo 2A (Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+}), os íons metálicos provocarão diminuição no pH.
5. Quando uma solução contém tanto uma base conjugada de um ácido fraco quanto o ácido conjugado de uma base fraca, o íon com maior constante de ionização terá maior influência no pH.

A Figura 16.11 demonstra a influência de vários sais no pH.

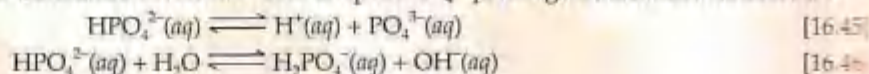
COMO FAZER 16.17

Determine se o sal Na_2HPO_4 formará uma solução ácida ou básica ao se dissolver na água.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se determinar se uma solução de Na_2HPO_4 será ácida ou básica. Como Na_2HPO_4 é um composto iônico, nós o dividimos em seus íons componentes, Na^+ e HPO_4^{2-}, bem como consideramos se cada um é ácido ou básico. Como Na^+ é o cátion de uma base forte, NaOH, sabemos que Na^+ não tem influência no pH. É simplesmente um íon espectador na química ácido–base. Assim, a análise se a solução é ácida ou básica deve se ater ao comportamento do íon HPO_4^{2-}. Precisamos considerar o fato de que HPO_4^{2-} pode agir como ácido ou como base.

$$HPO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \qquad [16.45]$$

$$HPO_4^{2-}(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \qquad [16.46]$$

A reação com maior constante de ionização determinará se a solução é ácida ou básica.

Resolução: o valor de K_a para a Equação 16.45, como mostrado na Tabela 16.3, é $4,2 \times 10^{-13}$. Devemos calcular o valor de K_b para a Equação 16.46 a partir do valor de K_a para seu ácido conjugado, $H_2PO_4^-$. Fazemos uso da relação mostrada na Equação 16.40.

$$K_a \times K_b = K_w$$

Queremos achar K_b para a base HPO_4^{2-}, sabendo o valor de K_a para o ácido conjugado $H_2PO_4^-$:

$$K_b(HPO_4^{2-}) \times K_a(H_2PO_4^-) = K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

Em virtude de K_a para $H_2PO_4^-$ ser $6,2 \times 10^{-8}$ (Tabela 16.3), achamos que K_b para HPO_4^{2-} é $1,6 \times 10^{-7}$. Isso é mais do que 10^5 vezes maior que K_a para HPO_4^{2-}; assim, a reação mostrada na Equação 16.46 predomina sobre a da Equação 16.45, sendo a solução básica.

PRATIQUE

Determine se o sal de dipotássio do ácido cítrico ($K_2HC_6H_5O_7$) formará uma solução ácida ou básica em água (veja a Tabela 16.3 para os dados).

Resposta: ácida.

COMO FAZER 16.18

Coloque as seguintes soluções em ordem crescente de acidez (diminuição do pH): (i) 0,1 mol/L de $Ba(C_2H_3O_2)_2$; (ii) 0,1 mol/L de NH_4Cl; (iii) 0,1 mol/L de NH_3CH_3Br; (iv) 0,1 mol/L de KNO_3.

Solução

Análise: pede-se organizar uma série de soluções de sais do menos para o mais ácido.

Planejamento: podemos determinar se o pH de uma solução é ácido, básico ou neutro identificando os íons na solução e estimando como cada íon afetará o pH.

Resolução: a solução (i) contém íons bário e íons acetato. Ba^{2+} é o cátion da base forte $Ba(OH)_2$ e, portanto, não afetará o pH. O ânion, $C_2H_3O_2^-$, é a base conjugada do ácido fraco $HC_2H_3O_2$ e hidrolisará produzindo íons OH^-, conseqüentemente tornando a solução básica. Ambas as soluções (ii) e (iii) contêm cátions que são ácidos conjugados de bases fracas e ânions que são bases conjugadas de ácidos fortes. Ambas as soluções serão, portanto, ácidas. A solução (ii) contém NH_4^+, que é o ácido conjugado de NH_3 ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$). A solução (iii) contém $NH_3CH_3^+$, que é o ácido conjugado de NH_2CH_3 ($K_b = 4,4 \times 10^{-4}$). Como NH_3 tem menor K_b e é a mais fraca entre as duas bases, NH_4^+ será o mais forte dos dois ácidos conjugados. A solução (ii) será, portanto, a mais ácida das duas. A solução (iv) contém o íon K^+, que é o cátion da base forte KOH, e o íon NO_3^-, que é a base conjugada do ácido forte HNO_3. Nenhum dos dois íons na solução (iv) reagirá com água em uma extensão apreciável, fazendo com que a solução seja neutra. Portanto, a ordem crescente de acidez é 0,1 mol/L de $Ba(C_2H_3O_2)_2$ < 0,1 mol/L de KNO_3 < 0,1 mol/L de NH_3CH_3Br < 0,1 mol/L de NH_4Cl.

PRATIQUE

Em cada um dos seguintes itens, indique qual sal formará a solução de 0,010 mol/L mais ácida (ou menos básica): **(a)** $NaNO_3$, $Fe(NO_3)_3$; **(b)** KBr, KBrO; **(c)** CH_3NH_3Cl, $BaCl_2$; **(d)** NH_4NO_2, NH_4NO_3.

Respostas: **(a)** $Fe(NO_3)_3$; **(b)** KBr; **(c)** CH_3NH_3Cl; **(d)** NH_4NO_3.

16.10 Comportamento ácido–base e estrutura química

Quando uma substância é dissolvida em água, ela pode se comportar como ácido, como base, ou não exibir propriedades ácido–base. Como a estrutura química de uma substância determina qual desses comportamentos é exibido pela substância? Por exemplo, por que algumas substâncias que contêm grupos OH comportam-se como bases, liberando íons OH^- na solução, enquanto outras se comportam como ácidos, ionizando-se para liberar íons H^+? Por que alguns ácidos são mais fortes que outros? Nesta seção abordaremos brevemente os efeitos da estrutura química no comportamento ácido–base.

Fatores que afetam a força ácida

Uma molécula contendo H transferirá um próton apenas se a ligação H—X for polarizada da seguinte forma:

Nos hidretos iônicos como NaH, o inverso é verdadeiro; o átomo de H possui uma carga negativa e comporta-se como um receptor de próton (Equação 16.23). As ligações apolares H—X, como a ligação H—C em CH_4, não produzem soluções aquosas ácidas nem básicas.

Um segundo fator que ajuda a determinar se uma molécula contendo uma ligação H—X doará um próton é a força da ligação. Ligações muito fortes são menos facilmente dissociadas do que as mais fracas. Esse fator é importante, por exemplo, no caso de haletos de hidrogênio. A ligação H—F é a ligação H—X mais polar. Em conseqüência, você esperaria que HF fosse um ácido muito forte se o primeiro fator fosse tudo o que importasse. Entretanto, a energia necessária para dissociar HF em átomos de H e F é muito maior que para os outros haletos de hidrogênio, como mostrado na Tabela 8.4. Como resultado, HF é um ácido fraco, enquanto todos os outros haletos de hidrogênio são ácidos fortes em água.

Um terceiro fator que afeta a facilidade com a qual um átomo de hidrogênio ioniza-se a partir de HX é a estabilidade da base conjugada, X^-. Em geral, quanto maior a estabilidade da base conjugada, mais forte é o ácido. A força de um ácido é normalmente uma combinação dos três fatores: a polaridade da ligação H—X, a força da ligação H—X e a estabilidade da base conjugada, X^-.

Ácidos binários

Em geral, a força da ligação H—X é o fator mais importante na determinação da força ácida entre os ácidos binários (os que contêm hidrogênio e apenas um outro elemento) no qual X está no mesmo *grupo* na tabela periódica. A força de uma ligação H—X tende a diminuir à medida que o tamanho de X aumenta. Como resultado, a força da ligação diminui e a acidez aumenta ao se descer um grupo. Assim, HCl é um ácido mais forte que HF, e H_2S é um ácido mais forte que H_2O.

As forças de ligação variam menos quando vamos ao longo de um período na tabela periódica do que quando descemos em um grupo. Como resultado, a polaridade da ligação é o principal fator na determinação da acidez de ácidos binários no mesmo *período*. A acidez aumenta à proporção que a eletronegatividade do elemento X aumenta, o que geralmente ocorre quando vamos da esquerda para a direita em um período. Por exemplo, a acidez dos elementos do segundo período varia na seguinte ordem: $CH_4 < NH_3 << H_2O < HF$. Como a ligação C—H é praticamente apolar, o CH_4 não mostra tendência em formar íons H^+ e CH_3^-. Apesar de a ligação N—H ser polar, NH_3 tem um par de elétrons não-ligante no átomo de nitrogênio que domina sua química; logo, NH_3 atua como uma base em vez de ácido. As tendências periódicas nas forças ácidas de compostos binários de hidrogênio e não-metais dos períodos 2 e 3 estão resumidas na Figura 16.12.

Oxiácidos

Muitos ácidos comuns, como o ácido sulfúrico, contêm uma ou mais ligações O—H:

:Ö:
H—Ö—S—Ö—H
:Ö:

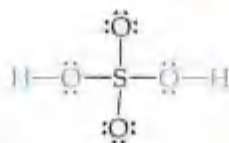



Figura 16.12 Propriedades ácido–base de compostos binários de hidrogênio e não-metais dos períodos 2 e 3.

	GRUPO 4A	GRUPO 5A	GRUPO 6A	GRUPO 7A
Período 2	CH_4 Propriedades nem ácidas nem básicas	NH_3 Base fraca	H_2O ----	HF Ácido fraco
Período 3	SiH_4 Propriedades nem ácidas nem básicas	PH_3 Base fraca	H_2S Ácido fraco	HCl Ácido forte

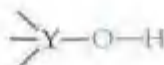
Aumento da força ácida (de baixo para cima: aumento da força ácida; de cima para baixo: aumento da força básica)

Aumento da força ácida →

← Aumento da força básica

Os ácidos nos quais os grupos OH, e possivelmente átomos de oxigênio adicionais, estão ligados ao átomo central são chamados **oxiácidos**. O grupo OH está presente também nas bases. Quais os fatores que determinam se um grupo OH se comportará como base ou como ácido?

Vamos considerar um grupo OH ligado a um átomo Y, que por sua vez pode ter outros grupos ligados a ele:

$$\rangle Y—O—H$$

Em um extremo, Y pode ser um metal, como Na, K ou Mg. Por causa de suas baixas eletronegatividades, o par de elétrons compartilhado entre Y e O é completamente transferido para o oxigênio, e um composto iônico contendo OH^- é formado. Tais compostos são, conseqüentemente, fontes de íons OH^- e comportam-se como bases.

Quando Y é um não-metal, a ligação com O é covalente e a substância não perde OH^- com facilidade. Em vez disso, esses compostos são ácidos ou neutros. Como regra geral, à medida que a eletronegatividade de Y aumenta, aumentará também a acidez da substância. Isso acontece por duas razões: primeiro, a ligação O — H torna-se mais polar, portanto favorecendo a perda de H^+ (Figura 16.13). Em segundo lugar, uma vez que a base conjugada é geralmente um ânion, sua estabilidade aumenta à medida que a eletronegatividade de Y aumenta.

Muitos oxiácidos contêm átomos de oxigênio adicionais ligados ao átomo Y central. A eletronegatividade adicional dos átomos de oxigênio puxa a densidade eletrônica da ligação O — H, aumentando ainda mais sua polaridade. O aumento do número de átomos de oxigênio também ajuda a estabilizar a base conjugada aumentando sua habilidade de 'espalhar' a carga negativa. Portanto, a força de um ácido aumentará à medida que átomos eletronegativos adicionais se ligam ao átomo central Y.

Podemos resumir essas noções como duas regras simples que relacionam a força ácida dos oxiácidos com a eletronegatividade de Y e com o número de grupos ligados a Y.

1. *Para os oxiácidos que têm o mesmo número de grupos OH e o mesmo número de átomos de O, a força ácida aumenta com o aumento da eletronegatividade do átomo central Y*. Por exemplo, a força dos ácidos hipoalogenosos

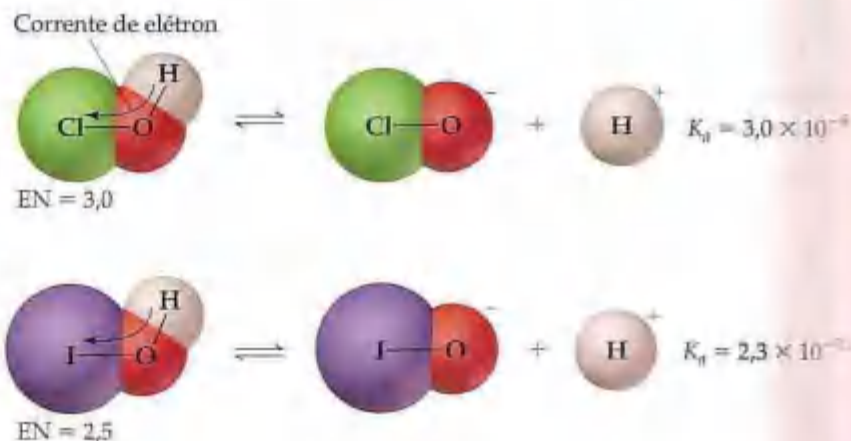
Corrente de elétron

Cl—O—H ⇌ Cl—O⁻ + H⁺ $K_a = 3,0 \times 10^{-8}$

EN = 3,0

I—O—H ⇌ I—O⁻ + H⁺ $K_a = 2,3 \times 10^{-11}$

EN = 2,5

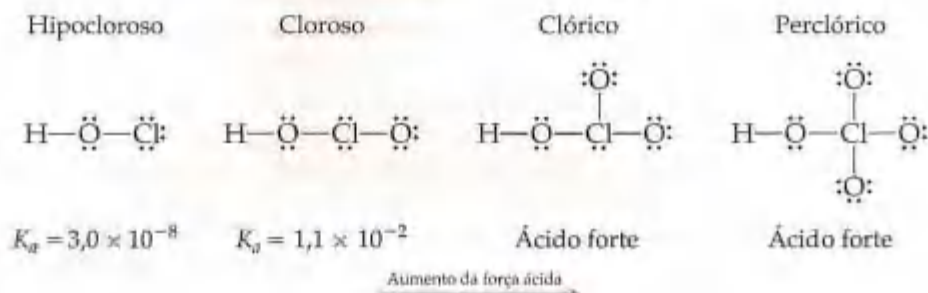
Figura 16.13 À medida que a eletronegatividade do átomo ligado ao grupo OH aumenta, a facilidade com que o átomo de hidrogênio é ionizado também aumenta. A corrente de elétrons no sentido do átomo mais eletronegativo polariza ainda mais a ligação O — H, o que favorece a ionização. Em adição a isso, o átomo eletronegativo ajudará a estabilizar a base conjugada, que também leva a um ácido mais forte. Como Cl é mais eletronegativo que I, HClO é um ácido mais forte que HIO.

que têm a estrutura H — O — X, aumenta à proporção que a eletronegatividade de Y aumenta (Tabela 16.6).

2. *Para os oxiácidos que têm o mesmo átomo central Y, a força ácida aumenta à medida que o número de átomos de oxigênio ligados a Y aumenta.* Por exemplo, a força dos oxiácidos de cloro aumenta regularmente do ácido hipocloroso (HClO) para o ácido perclórico ($HClO_4$):

TABELA 16.6 Valores de eletronegatividade (EN) de Y e constantes de dissociação ácida (K_a) de ácidos hipoalogenosos, H — O — Y

Ácido	EN de Y	K_a
HClO	3,0	$3{,}0 \times 10^{-8}$
HBrO	2,8	$2{,}5 \times 10^{-9}$
HIO	2,5	$2{,}3 \times 10^{-11}$

Hipocloroso	Cloroso	Clórico	Perclórico
H—O—Cl	H—O—Cl—O	H—O—Cl(—O)—O	H—O—Cl(—O)(—O)—O
$K_a = 3{,}0 \times 10^{-8}$	$K_a = 1{,}1 \times 10^{-2}$	Ácido forte	Ácido forte

Aumento da força ácida →

Como o número de oxidação do átomo central aumenta conforme o número de átomos de O aumenta, essa correlação pode ser feita de maneira equivalente: em uma série de oxiácidos, a acidez aumenta à medida que o número de oxidação do átomo central aumenta.

COMO FAZER 16.19

Coloque os compostos em cada uma das seguintes séries em ordem crescente de força ácida: **(a)** AsH_3, HI, NaH, H_2O; **(b)** H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2O.

Solução

Análise: pedem-se organizar dois conjuntos de compostos em ordem do ácido mais fraco para o ácido mais forte.

Planejamento: para os ácidos binários no item (a), consideraremos as eletronegatividades de As, de I, de Na e de O, respectivamente. Para os oxiácidos do item (b), consideraremos o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central e as similaridades entre os compostos contendo Se e alguns dos ácidos mais familiares.

Resolução: (a) Os elementos do lado esquerdo da tabela periódica formam os compostos binários de hidrogênio mais básicos porque o hidrogênio nesses compostos carrega uma carga negativa. Assim, NaH deve ser o composto mais básico da lista. Como arsênio é menos eletronegativo que oxigênio, poderemos esperar que AsH_3 seja uma base fraca em relação à água. Isso é também o que iríamos supor em alguma extensão nas tendências mostradas na Figura 16.13. Além disso, esperamos que os compostos binários de hidrogênio com os halogênios, como os elementos mais eletronegativos em cada período, sejam os mais ácidos em relação à água. De fato, HI é um dos ácidos mais fortes em água. Assim, a ordem crescente de acidez é NaH < AsH_3 < H_2O < HI.

(b) A acidez dos oxiácidos aumenta conforme o número de átomos de oxigênio ligados ao átomo central aumenta. Portanto, H_2SeO_4 será um ácido mais forte que H_2SeO_3; de fato, o átomo de Se em H_2SeO_4 está com seu estado de oxidação positivo máximo, de forma que esperamos que ele seja comparativamente o ácido mais forte, muito parecido com H_2SO_4. H_2SeO_3 é um oxiácido de um não-metal similar a H_2SO_3. Como tal, esperamos que H_2SeO_3 seja capaz de doar um próton para H_2O, indicando que H_2SeO_3 é um ácido mais forte que H_2O. Assim, a ordem crescente de acidez é H_2O < H_2SeO_3 < H_2SeO_4.

PRATIQUE

Em cada um dos seguintes pares escolha o composto que produza a solução mais ácida (menos básica): **(a)** HBr, HF; **(b)** PH_3, H_2S; **(c)** HNO_2, HNO_3; **(d)** H_2SO_3, H_2SeO_3.

Respostas: **(a)** HBr; **(b)** H_2S; **(c)** HNO_3; **(d)** H_2SO_3.

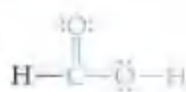
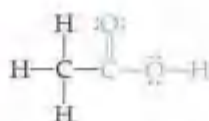
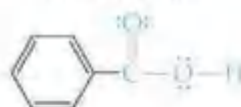
Ácidos carboxílicos

Outro grupo grande de ácidos é representado pelo ácido acético ($HC_2H_3O_2$):

```
     H  :O:
     |   ‖
  H—C—C—Ö—H
     |
     H
```

```
    :O:
     ‖
  H—C—Ö—H
```

Ácido fórmico

```
        :O:
         ‖
  C6H5—C—Ö—H
```

Ácido benzóico

A parte da estrutura mostrada em azul é chamada *grupo carboxílico*, normalmente escrito como COOH. Assim, a fórmula química do ácido acético é geralmente escrita como CH_3COOH, onde apenas o átomo de hidrogênio no grupo carboxílico pode ser ionizado. Os ácidos que contêm um grupo carboxílico são chamados **ácidos carboxílicos**, e formam a maior categoria de ácidos orgânicos. O ácido fórmico e o ácido benzóico, cujas estruturas estão desenhadas ao lado, são exemplos dessa grande e importante categoria de ácidos.

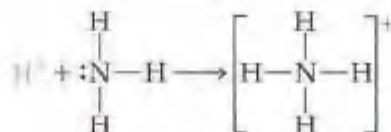
O ácido acético (CH_3COOH) é um ácido fraco ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$). O metanol ($CH_3OH$), por outro lado, não é um ácido em água. Dois fatores contribuem para o comportamento ácido dos ácidos carboxílicos. Primeiro, o átomo de oxigênio adicional ligado ao carbono do grupo carboxílico retira densidade eletrônica da ligação O — H, aumentando sua polaridade e ajudando a estabilizar a base conjugada. Em segundo lugar, a base conjugada de um ácido carboxílico (um *ânion carboxilato*) pode exibir ressonância (Seção 8.6), que contribui ainda mais para a estabilidade do ânion pelo espalhamento da carga negativa sobre vários átomos:

```
     H  :O:                  H  :Ö:
     |   ‖                   |   |
  H—C—C—Ö:  <———————>  H—C—C=Ö
     |                       |
     H                       H
```

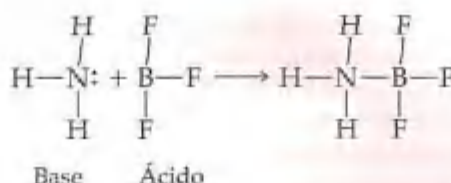
A força ácida dos ácidos carboxílicos também aumenta à medida que o número de átomos eletronegativos no ácido aumenta. Por exemplo, o ácido trifluoroacético (CF_3COOH) tem um $K_a = 5{,}0 \times 10^{-1}$; a substituição de três átomos de hidrogênio do ácido acético por átomos de flúor mais eletronegativos leva a um grande aumento na força ácida.

16.11 Ácidos e bases de Lewis

Para uma substância ser um bom receptor de próton (uma base de Brønsted–Lowry), ela deve ter um par de elétrons não-compartilhado para que o próton se ligue. NH_3, por exemplo, atua como receptor de prótons. Usando as estruturas de Lewis, podemos escrever a reação entre H^+ e NH_3 como segue:

```
          H              ┌    H    ┐+
          |              |    |    |
  H+ + :N—H  ———>  |H—N—H|
          |              |    |    |
          H              └    H    ┘
```

G. N. Lewis foi o primeiro a observar esse aspecto nas reações ácido–base. Ele propôs uma definição de ácido e base que enfatiza o par de elétrons compartilhado: um **ácido de Lewis** é um receptor de par de elétrons, e uma **base de Lewis** é um doador de par de elétrons.

Toda base que abordamos até aqui — seja OH^-, H_2O, uma amina ou um ânion — é um doador de par de elétrons. Tudo que é uma base no sentido de Brønsted-Lowry (um receptor de próton) é também uma base no sentido de Lewis (um doador de par de elétrons). Entretanto, na teoria de Lewis, uma base pode doar seu par de elétrons para outras espécies químicas além de H^+. A definição de Lewis, conseqüentemente, aumenta bastante o número de espécies que podem ser consideradas ácidos; H^+ é um ácido de Lewis, mas não é o único. Por exemplo, considere a reação entre NH_3 e BF_3. Essa reação ocorre porque BF_3 tem um orbital vazio em seu nível de valência. (Seção 8.7) Ele age, por isso, como um receptor de par de elétrons (um ácido de Lewis) mediante NH_3, que doa o par de elétrons:

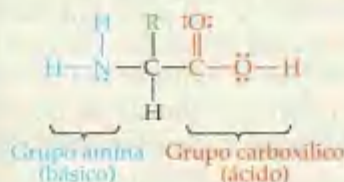
$$H-\overset{\large H}{\underset{\large H}{N}}: + \overset{\large F}{\underset{\large F}{B}}-F \longrightarrow H-\overset{\large H}{\underset{\large H}{N}}-\overset{\large F}{\underset{\large F}{B}}-F$$

Base Ácido

A ênfase deste capítulo tem sido na água como solvente e no próton como fonte de propriedades ácidas. Em mais casos achamos a definição de ácidos e bases de Brønsted–Lowry a mais útil. De fato, quando falamos de uma substância como sendo ácida ou básica, geralmente pensamos em soluções aquosas e usamos os termos no sentido de Arrhenius ou Brønsted–Lowry. A vantagem da teoria de Lewis é que ela nos permite tratar maior variedade de

A química e a vida Comportamento anfótero dos aminoácidos

Os *aminoácidos* são as unidades básicas das proteínas. A estrutura geral dos aminoácidos é mostrada aqui, onde diferentes aminoácidos têm diferentes grupos R ligados ao átomo de carbono central.

$$H-\overset{H}{N}-\overset{R}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

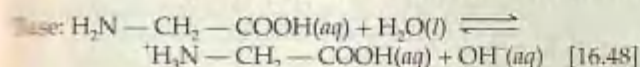
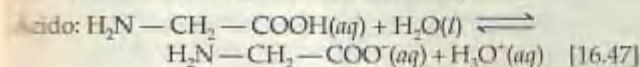
Grupo amina (básico) Grupo carboxílico (ácido)

Por exemplo, na *glicina*, que é o aminoácido mais simples, R é um átomo de hidrogênio, enquanto na *alanina* R é um grupo CH_3.

$$H_2N-\overset{H}{\underset{H}{C}}-COOH \qquad H_2N-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-COOH$$

Glicina Alanina

Os aminoácidos contêm um grupo carboxílico e podem, portanto, servir como ácidos. Também contêm um grupo NH_2, característico de aminas (Seção 16.7), podendo assim atuar como bases. Os aminoácidos, conseqüentemente, são anfóteros. Para a glicina, poderíamos esperar que as reações ácida e básica com a água fossem como seguem:

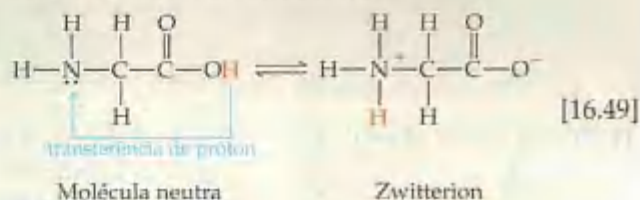
Ácido: $H_2N-CH_2-COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$ [16.47]

Base: $H_2N-CH_2-COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons {}^+H_3N-CH_2-COOH(aq) + OH^-(aq)$ [16.48]

O pH de uma solução de glicina em água é em torno de 6,0, indicando que ela é um ácido ligeiramente mais forte que uma base.

Entretanto, a química ácido-base dos aminoácidos é algo mais complicado do que está mostrado nas equações 16.47 e 16.48. Como COOH pode atuar como um ácido e o grupo NH_2 pode atuar como uma base, os aminoácidos sofrem uma reação ácido-base de Brønsted–Lowry 'interna' na qual o próton do grupo carboxílico é transferido para o átomo de nitrogênio:

$$H-\overset{H}{N}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \rightleftharpoons H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{+}{N}}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \quad [16.49]$$

transferência de próton

Molécula neutra Zwitterion

Apesar de a forma do aminoácido à direita da Equação 16.49 ser eletricamente neutra como um todo, ela tem uma ponta carregada positivamente e outra carregada negativamente. Uma molécula desse tipo é chamada *zwitterion* (do alemão 'íon híbrido').

Os aminoácidos apresentam quaisquer propriedades que indicam comportamento como o de zwitterions? Se apresentam, eles devem se comportar de maneira análoga às substâncias iônicas. (Seção 8.2) Os aminoácidos cristalinos (Figura 16.14) têm pontos de fusão relativamente altos, em geral acima de 200 °C, característico dos sólidos iônicos. Os aminoácidos são muito mais solúveis em água que em solventes apolares. Além disso, os momentos de dipolo dos aminoácidos são grandes, coerentes com grande separação de cargas na molécula. Portanto, a habilidade de os aminoácidos agirem simultaneamente como ácidos e como bases tem importante efeito em suas propriedades.

Figura 16.14 Lisina, um dos aminoácidos encontrados nas proteínas, está disponível como suplemento alimentar.

reações, incluindo as que não envolvem transferência de próton, como reações ácido–base. Para evitar confusão, uma substância como BF_3 é raramente chamada ácido a menos que esteja claro a partir do contexto de que estamos usando o termo no sentido da definição de Lewis. Em vez disso, as substâncias que funcionam como receptoras de par de elétrons são chamadas explicitamente 'ácidos de Lewis'.

Os ácidos de Lewis incluem moléculas que, como BF_3, têm um octeto incompleto de elétrons. Além destes, muitos cátions simples podem funcionar como ácidos de Lewis. Por exemplo, Fe^{3+} interage fortemente com os íons cianeto para formar o íon ferricianeto, $Fe(CN)_6^{3-}$.

$$Fe^{3+} + 6{:}C\equiv N{:}^- \longrightarrow [Fe(C\equiv N{:})_6]^{3-}$$

O íon Fe^{3+} tem orbitais vazios que aceitam os pares de elétrons doados pelos íons CN^-; aprenderemos mais no Capítulo 24 sobre exatamente quais orbitais são usados pelo íon Fe^{3+}. O íon metálico é altamente carregado, o que também contribui para a interação com os íons CN^-.

Alguns compostos com ligações múltiplas podem comportar-se como ácidos de Lewis. Por exemplo, a reação de dióxido de carbono com água para formar ácido carbônico (H_2CO_3) pode ser visualizada como um ataque da molécula de água a CO_2, na qual a água atua como um doador de par de elétrons e CO_2, como um receptor de par de elétrons, como mostrado ao lado. O par de elétrons de uma ligação dupla carbono–oxigênio move-se para o oxigênio, deixando um orbital vazio no carbono que pode agir como receptor de par de elétrons. Mostramos o deslocamento desses elétrons com setas. Após a formação do produto ácido–base, um próton move-se de um oxigênio para o outro, formando o ácido carbônico. Um tipo similar de reação ácido–base ocorre quando um óxido de um não-metal se dissolve em água para formar uma solução ácida.

Hidrólise de íons metálicos

Como já vimos, a maioria dos íons metálicos comportam-se como ácidos em solução aquosa. (Seção 16.9) Por exemplo, uma solução aquosa de $Cr(NO_3)_3$ é bastante ácida. Uma solução aquosa de $ZnCl_2$ é também ácida, apesar de o ser em menor extensão. O conceito de Lewis ajuda a explicar as interações entre os íons metálicos e as moléculas de água que dão origem a esse comportamento ácido.

Figura 16.15 Interação de uma molécula de água com um cátion de carga 1+ ou carga 3+. A interação é muito mais forte com o íon menor de maior carga, fazendo com que o íon hidratado seja mais ácido.

Como os íons metálicos são carregados positivamente, eles atraem os pares de elétrons não-compartilhados das moléculas de água. É basicamente essa interação, chamada *hidratação*, que permite os sais dissolverem-se em água. (Seção 13.1) O processo de hidratação pode ser imaginado como uma interação ácido–base de Lewis na qual o íon metálico age como um ácido de Lewis e as moléculas de água, como bases de Lewis. Quando uma molécula de água interage com o íon metálico carregado positivamente, a densidade eletrônica é retirada do oxigênio, como ilustrado na Figura 16.15. Esse fluxo de densidade eletrônica faz com que a ligação O — H se torne mais polarizada; como resultado, as moléculas de água ligam-se ao íon metálico e estão mais ácidas do que aquelas no solvente como um todo.

O íon Fe^{3+} hidratado, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, em geral representado simplesmente por $Fe^{3+}(aq)$, age como uma fonte de prótons:

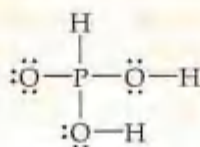
$$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq) \qquad [16.50]$$

A constante de dissociação ácida para essa hidrólise tem o valor de $K_a = 2 \times 10^{-3}$, logo $Fe^{3+}(aq)$ é razoavelmente ácido. As constantes de dissociação ácida para as reações de hidrólise em geral aumentam com o aumento da carga, e a diminuição do raio do íon (Figura 16.15). Assim, o íon Cu^{2+}, que tem menor carga e raio maior que Fe^{3+}, forma soluções menos ácidas que Fe^{3+}: K_a para $Cu^{2+}(aq)$ é 1×10^{-8}. A hidrólise ácida de certo número de sais de íons metálicos é demonstrada na Figura 16.16. Observe que o íon Na^+, que é grande e tem apenas uma carga 1+ (e que identificamos anteriormente como um cátion de uma base forte), não exibe hidrólise ácida e produz solução neutra.

Figura 16.16 Os valores de pH de soluções 1,0 mol/L de uma série de sais de nitrato, como estimados usando indicadores ácido–base. Da esquerda para a direita, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O ácido fosfórico (H_3PO_3) tem a seguinte estrutura de Lewis.

```
         H
         |
  :Ö — P — Ö — H
         |
        :Ö — H
```

(a) Explique por que H_3PO_3 é diprótico e não triprótico. **(b)** Uma amostra de 25,0 mL de uma solução de H_3PO_3 é titulada com 0,102 mol/L de NaOH. São necessários 23,3 mL de NaOH para neutralizar ambos os prótons ácidos. Qual é a concentração em quantidade de matéria de H_3PO_3 na solução? **(c)** Essa solução tem pH de 1,59. Calcule a porcentagem de ionização e K_{a1} para H_3PO_3, supondo que $K_{a1} >> K_{a2}$. **(d)** Como a pressão osmótica de uma solução de 0,050 mol/L de HCl compara-se com a pressão osmótica de uma solução de 0,050 mol/L de H_3PO_3? Justifique sua resposta.

Solução O problema nos pede para explicar por que existem apenas dois prótons ionizáveis na molécula H_3PO_3. Além disso, pede-se calcular a concentração em quantidade de matéria de uma solução de H_3PO_3, tendo sido fornecidos os dados de um experimento de titulação. Precisamos, dessa forma, calcular a porcentagem de ionização da solução de H_3PO_3 no item (b). Finalmente, pede-se comparar a pressão osmótica de uma solução de 0,050 mol/L de H_3PO_3 com a pressão osmótica de uma solução de HCl de mesma concentração.

Usaremos o que aprendemos sobre a estrutura molecular e seu impacto no comportamento ácido para responder ao item (a). A seguir usaremos a estequiometria e a relação entre pH e $[H^+]$ para responder aos itens (b) e (c). Finalmente, consideraremos a força ácida para comparar as propriedades coligativas das duas soluções no item (d). **(a)** Os ácidos têm ligações polares H — X. A partir da Figura 8.6 vemos que a eletronegatividade de H é 2,1 e que a de P também é 2,1. Uma vez que os dois elementos têm a mesma eletronegatividade, a ligação H — P é apolar. (Seção 8.4) Assim, esse H não pode ser ácido. Entretanto, os outros átomos de H estão ligados a O, que tem eletronegatividade de 3,5. Portanto, as ligações H — O são polares, com H tendo uma carga parcial positiva. Esses dois átomos de H são, conseqüentemente, ácidos.

(b) A equação química para a reação de neutralização é

$$H_3PO_3(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2HPO_3(aq) + H_2O(l)$$

A partir da definição de concentração em quantidade de matéria, c = mol/L, vemos que quantidade de matéria = $c \times$ L. (Seção 4.6) Portanto, a quantidade de matéria de NaOH adicionada à solução é (0,0233 L)(0,102 mol/L) = $2{,}377 \times 10^{-3}$ mol de NaOH. A equação balanceada indica que 2 mols de NaOH são consumidos para cada mol de H_3PO_3. Assim, a quantidade de matéria de H_3PO_3 na amostra é:

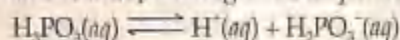
$$(2{,}377 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH})\left(\frac{1 \text{ mol de } H_3PO_3}{2 \text{ mols de NaOH}}\right) = 1{,}189 \times 10^{-3} \text{ mol de } H_3PO_3$$

A concentração da solução de H_3PO_3 é, portanto, igual a $(1{,}189 \times 10^{-3}$ mol)/(0,0250 l) = 0,0475 mol/L.

(c) A partir do pH da solução, 1,59, podemos calcular $[H^+]$ no equilíbrio.

$$[H^+] = \text{antilog}(-1{,}59) = 10^{-1{,}59} = 0{,}026 \text{ mol/L (dois algarismos significativos)}$$

Como $K_{a1} >> K_{a2}$, a grande maioria dos íons na solução é originário da primeira etapa de ionização do ácido.

$$H_3PO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + H_2PO_3^-(aq)$$

Em virtude de um íon $H_2PO_3^-$ se formar para cada íon H^+ formado, as concentrações no equilíbrio de H^+ e $H_2PO_3^-$ são iguais: $[H^+] = [H_2PO_3^-] = 0{,}026$ mol/L. A concentração no equilíbrio de H_3PO_3 é igual à concentração inicial menos a quantidade que se ioniza para formar H^+ e $H_2PO_3^-$: $[H_3PO_3] = 0{,}0475$ mol/L − 0,026 mol/L = 0,022 mol/L (2 algarismos significativos). Esses resultados podem ser tabelados como seguem:

	$H_3PO_3(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$H_2PO_3^-(aq)$
Inicial	0,0475 mol/L	0	0
Variação	−0,026 mol/L	+0,026 mol/L	+0,026 mol/L
Equilíbrio	0,022 mol/L	0,026 mol/L	0,026 mol/L

A porcentagem de ionização é:

$$\text{Porcentagem de ionização} = \frac{[H^+]_{\text{equilíbrio}}}{[H_3PO_3]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{0{,}026 \text{ mol/L}}{0{,}0475 \text{ mol/L}} \times 100\% = 55\%$$

A primeira constante de ionização ácida é:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_3^-]}{[H_3PO_3]} = \frac{(0{,}026)(0{,}026)}{0{,}022} = 0{,}030$$

(d) A pressão osmótica é uma propriedade coligativa e depende da concentração total de partículas em solução. (Seção 13.5) Como HCl é um ácido forte, uma solução de 0,050 mol/L conterá 0,050 mol/L de $H^+(aq)$ e 0,050 mol/L de $Cl^-(aq)$, ou um total de 0,100 mol/L de partículas. Uma vez que H_3PO_3 é um ácido fraco, ele se ioniza em uma extensão menor que HCl, de forma que existem menos partículas na solução de H_3PO_3. Como resultado, a solução de H_3PO_3 terá a menor pressão osmótica.

Resumo e termos-chave

Seção 16.1 Os ácidos e bases foram primeiro identificados pelas propriedades de suas soluções aquosas. Por exemplo, os ácidos mudam o tornassol para vermelho, enquanto as bases o mudam para azul. Arrhenius identificou que as propriedades das soluções ácidas devem-se aos íons $H^+(aq)$ e as propriedades das soluções básicas devem-se aos íons $OH^-(aq)$.

Seção 16.2 O conceito de ácidos e bases de Brønsted–Lowry é mais geral do que o conceito de Arrhenius e enfatiza a transferência de um próton (H^+) de um ácido para uma base. O íon H^+, que é simplesmente um próton sem nenhum elétron de valência, liga-se fortemente à água. Por essa razão, o **íon hidrônio**, $H_3O^+(aq)$, é normalmente usado para representar a forma predominante de H^+ em água em vez da mais simples $H^+(aq)$.

Um **ácido de Brønsted–Lowry** é uma substância que doa um próton para outra substância; uma **base de Brønsted–Lowry** é uma substância que recebe um próton de outra substância. A água é uma substância **anfótera**, que pode funcionar como ácido ou base de Brønsted–Lowry, dependendo da substância com a qual ela reage.

A **base conjugada** de um ácido de Brønsted–Lowry é a espécie que permanece quando um próton é removido do ácido. O **ácido conjugado** de uma base de Brønsted–Lowry é a espécie formada pela adição de um próton à base. Juntos, um ácido e sua base conjugada (ou a base e seu ácido conjugado), são chamados **par ácido–base conjugado**.

As forças ácido–base dos pares ácido–base conjugados estão relacionadas: quanto mais forte um ácido, mais fraca sua base conjugada; quanto mais fraco o ácido, mais forte sua base conjugada. Em todas as reações ácido–base a posição de equilíbrio favorece a transferência de próton do ácido mais forte para a base mais forte.

Seção 16.3 A água ioniza-se até um ligeiro grau, formando $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$. A extensão dessa **auto-ionização** é expressa pela **constante do produto iônico** da água:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \text{ (25 °C)}$$

Essa relação descreve tanto a água pura quanto as soluções aquosas. A expressão de K_w indica que o produto de $[H^+]$ e de $[OH^-]$ é uma constante. Assim, à medida que $[H^+]$ aumenta, $[OH^-]$ diminui. As soluções ácidas são as que contêm mais $H^+(aq)$ que $OH^-(aq)$; as soluções básicas contêm mais $OH^-(aq)$ que $H^+(aq)$.

Seção 16.4 A concentração de $H^+(aq)$ pode ser expressa em termos de **pH**: $pH = -\log [H^+]$. A 25 °C o pH de uma solução neutra é 7,00, e o pH de uma solução ácida está abaixo de 7,00; o pH de uma solução básica está acima de 7,00. A notação pX é também usada para representar o cologaritmo de outras grandezas pequenas, como em pOH e pK_w. O pH de uma solução pode ser medido com um medidor de pH, ou ele pode ser estimado usando-se indicadores ácido–base.

Seção 16.5 Os ácidos fortes são eletrólitos fortes, ionizando completamente em solução aquosa. Os ácidos fortes comuns são HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$ e H_2SO_4. As bases conjugadas de ácidos fortes têm basicidade desprezível.

As bases fortes comuns são os hidróxidos iônicos de metais alcalinos e dos metais alcalinos terrosos mais pesados. Os cátions das bases fortes têm acidez desprezível.

Seção 16.6 Os ácidos fracos são eletrólitos fracos; apenas parte das moléculas existe em solução na forma ionizada. A extensão da ionização é expressa pela **constante de ionização ácida**, K_a, que é a constante de equilíbrio para a reação $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$, que pode também ser escrita como $HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$. Quanto maior o valor de K_a, mais forte o ácido. A concentração de um ácido fraco e seu valor de K_a podem ser usados para calcular o pH de uma solução.

Os **ácidos polipróticos**, como H_2SO_3, têm mais de um próton ionizável. Esses ácidos têm constantes de dissociação ácida que diminuem de grandeza na ordem $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Uma vez que aproximadamente todos os $H^+(aq)$ em uma solução de ácido poliprótico vêm da primeira etapa de dissociação, o pH pode em geral ser estimado satisfatoriamente considerando-se apenas K_{a1}.

Seções 16.7 e 16.8 As bases fracas incluem NH_3, **aminas** e ânions de ácidos fracos. A extensão na qual uma base fraca reage com água para gerar o ácido conjugado correspondente e OH^- é medida pela **constante de dissociação básica**, K_b. Essa é a constante de equilíbrio para a reação $B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$, onde B é a base.

A relação entre a força de um ácido e a força de sua base conjugada é expressa quantitativamente pela equação $K_a \times K_b = K_w$, onde K_a e K_b são as constantes de dissociação para os pares ácido–base conjugados.

Seção 16.9 As propriedades ácido–base dos sais podem ser atribuídas ao comportamento de seus respectivos cátions e ânions. A reação dos íons com a água, com uma variação resultante no pH, é chamada **hidrólise**. Os cátions dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e dos ânions de ácidos fortes não sofrem hidrólise. Eles são sempre íons espectadores na química ácido–base.

Seção 16.10 A tendência de uma substância mostrar características ácidas ou básicas em água podem ser correlacionadas com suas estruturas químicas. O caráter ácido requer a presença de uma ligação H—X altamente polar. A acidez será também favorecida quando a ligação H—X for fraca e quando o íon X^- for muito estável.

Para os **oxiácidos** com o mesmo número de grupos OH e o mesmo número de átomos de O, a força ácida aumenta com o aumento da eletronegatividade do átomo central. Para oxiácidos com o mesmo átomo central, a força ácida aumenta à medida que o número de átomos ligados ao átomo central aumenta. As estruturas dos **ácidos carboxílicos**, que são ácidos orgânicos contendo o grupo COOH, também ajuda-nos a entender sua acidez.

Seção 16.11 O conceito de ácidos e bases de Lewis enfatiza o par de elétrons compartilhado em vez do próton. Um **ácido de Lewis** é um receptor de par de elétrons, e uma **base de Lewis** é uma doadora de par de elétrons. O conceito de Lewis é mais geral que o conceito de Brønsted–Lowry porque ele pode ser aplicado para casos nos quais o ácido é qualquer outra substância que não seja H^+. O conceito de Lewis ajuda a explicar por que muitos cátions metálicos formam soluções aquosas ácidas. A acidez desses cátions normalmente aumenta à proporção que suas cargas aumentam e à medida que o tamanho dos íons metálicos diminui.

Exercícios

Ácidos e bases de Arrhenius e de Brønsted–Lowry

16.1 Embora HCl e H_2SO_4 tenham propriedades muito diferentes como substâncias puras, suas soluções aquosas possuem muitas propriedades comuns. Relacione algumas propriedades gerais dessas soluções e explique seu comportamento comum em termos de espécies presentes.

16.2 Embora NaOH e CaO puros tenham propriedades muito diferentes, suas soluções aquosas possuem várias propriedades comuns. Relacione algumas propriedades gerais dessas soluções e explique seu comportamento comum em termos de espécies presentes.

16.3 **(a)** Qual é a diferença entre as definições de um ácido de Arrhenius e de Brønsted–Lowry? **(b)** $NH_3(g)$ e o $HCl(g)$ reagem para formar o sólido iônico $NH_4Cl(s)$ (Figura 16.3). Qual substância é o ácido de Brønsted–Lowry nessa reação? Qual é a base de Brønsted–Lowry?

16.4 (a) Qual é a diferença entre as definições de uma base de Arrhenius e de Brønsted–Lowry? (b) Quando amônia é dissolvida em água, ela se comporta tanto como uma base de Arrhenius quanto como uma base de Brønsted–Lowry. Explique.

16.5 Dê a base conjugada dos seguintes ácidos de Brønsted–Lowry: (a) H_2SO_3; (b) $HC_2H_3O_2$; (c) $H_2AsO_4^-$; (d) NH_4^+.

16.6 Dê o ácido conjugado das seguintes bases de Brønsted–Lowry: (a) $HAsO_4^{2-}$; (b) CH_3NH_2; (c) SO_4^{2-}; (d) $H_2PO_4^-$.

16.7 Determine o ácido de Brønsted–Lowry e a base de Brønsted–Lowry no lado esquerdo de cada uma das seguintes equações, bem como o ácido conjugado e a base conjugada no lado direito:
(a) $NH_4^+(aq) + CN^-(aq) \rightleftharpoons HCN(aq) + NH_3(aq)$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+(aq) + OH^-(aq)$
(c) $HCHO_2(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons CHO_2^-(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$

16.8 Determine o ácido de Brønsted–Lowry e a base de Brønsted–Lowry no lado esquerdo de cada equação, bem como o ácido conjugado e a base conjugada no lado direito.
(a) $CHO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCHO_2(aq) + OH^-(aq)$
(b) $HSO_4^-(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_2CO_3(aq)$
(c) $HSO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$

16.9 (a) O íon hidrogeno-oxalato é anfótero. Escreva uma equação química balanceada mostrando como ele age como um ácido em relação à água e outra equação mostrando como ele age como uma base em relação à água. (b) Qual é o ácido conjugado de $HC_2O_4^-$? Qual é sua base conjugada?

16.10 (a) Escreva uma equação para a reação na qual $H_2C_6O_7H_5^-(aq)$ atua como uma base em $H_2O(l)$. (b) Escreva uma equação para a reação na qual $H_2C_6O_7H_5^-(aq)$ atua como um ácido em $H_2O(l)$. (c) Qual é o ácido conjugado de $H_2C_6O_7H_5^-$? Qual é sua base conjugada?

16.11 Rotule cada um dos seguintes itens como sendo um ácido forte, um ácido fraco ou uma espécie com acidez desprezível. Em cada caso, escreva a fórmula de sua base conjugada: (a) HNO_2; (b) H_2SO_4; (c) HPO_4^{2-}; (d) CH_4; (e) $CH_3NH_3^+$ (um íon relacionado a NH_4^+).

16.12 Rotule cada um dos seguintes itens como sendo uma base forte, uma base fraca ou uma espécie com basicidade desprezível. Em cada caso, escreva a fórmula de seu ácido conjugado: (a) $C_2H_3O_2^-$; (b) HCO_3^-; (c) O^{2-}; (d) Cl^-; (e) NH_3.

16.13 (a) Qual dos seguintes itens é o ácido mais forte de Brønsted–Lowry, HBrO ou HBr? (b) Qual é a base mais forte de Brønsted–Lowry, F^- ou Cl^-? Explique brevemente suas escolhas.

16.14 (a) Qual dos seguintes itens é o ácido mais forte de Brønsted–Lowry, HNO_3 ou HNO_2? (b) Qual é a base mais forte de Brønsted–Lowry, NH_3 ou H_2O? Explique brevemente suas escolhas.

16.15 Determine os produtos das seguintes reações ácido-base e também se o equilíbrio está à esquerda ou à direita da equação:
(a) $HCO_3^-(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons$
(b) $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
(c) $HC_2H_3O_2(aq) + HS^-(aq) \rightleftharpoons$

16.16 Determine os produtos das seguintes reações ácido-base e determine também se o equilíbrio está à esquerda ou à direita da equação:
(a) $Cl^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons$
(b) $HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
(c) $NO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$

Auto-ionização da água

16.17 (a) Qual é o significado do termo auto-ionização? (b) Explique por que água pura é uma má condutora de eletricidade. (c) Diz-se que uma solução aquosa é ácida. O que significa essa declaração?

16.18 (a) Escreva uma equação química que ilustre a auto-ionização da água. (b) Escreva a expressão para a constante do produto iônico da água, K_w. Por que $[H_2O]$ está ausente nessa expressão? (c) Uma solução é descrita como básica. O que significa essa afirmativa?

16.19 Calcule $[H^+]$ para cada uma das seguintes soluções, e indique se a solução é ácida, básica ou neutra: (a) $[OH^-] = 0{,}00005$ mol/L; (b) $[OH^-] = 3{,}2 \times 10^{-9}$ mol/L; (c) uma solução na qual $[OH^-]$ é cem vezes maior que $[H^+]$.

16.20 Calcule $[OH^-]$ para cada uma das seguintes soluções e indique se a solução é ácida, básica, ou neutra: (a) $[H^+] = 0{,}0041$ mol/L; (b) $[H^+] = 3{,}5 \times 10^{-9}$ mol/L; (c) uma solução na qual $[H^+]$ seja dez vezes maior que $[OH^-]$.

16.21 No ponto de congelamento da água (0 °C), $K_w = 1{,}2 \times 10^{-15}$. Calcule $[H^+]$ e $[OH^-]$ para uma solução neutra a essa temperatura.

16.22 Óxido de deutério (D_2O, onde D é o deutério, o isótopo do hidrogênio-2) tem uma constante de produto iônico, K_w, de $8{,}9 \times 10^{-16}$ a 20 °C. Calcule $[D^+]$ e $[OD^-]$ para D_2O puro (neutro) a essa temperatura.

A escala de pH

16.23 Por qual fator $[H^+]$ muda para uma variação de pH de (a) 2,00 unidades; (b) 0,50 unidades?

16.24 Considere duas soluções, solução A e solução B. $[H^+]$ na solução A é 500 vezes maior que na solução B. Qual é a diferença nos valores de pH das duas soluções?

16.25 **(a)** Se NaOH é adicionado à água, como $[H^+]$ varia? Como o pH varia? **(b)** Use as marcas de referência de pH na Figura 16.5 para calcular o pH de uma solução com $[H^+] = 0{,}00003$ mol/L. A solução é ácida ou básica? **(c)** Se o pH = 7,8, faça primeiro a estimativa e depois calcule as concentrações em quantidade de matéria de $H^+(aq)$ e de $OH^-(aq)$ na solução.

16.26 **(a)** Se HNO_3 é adicionado à água, como $[OH^-]$ varia? Como o pH varia? **(b)** Use as marcas de referência de pH na Figura 16.5 para calcular o pH de uma solução com $[OH^-] = 0{,}014$ mol/L. A solução é ácida ou básica? **(c)** Se pH = 6,6, faça primeiro a estimativa e depois calcule as concentrações em quantidade de matéria de $H^+(aq)$ e de $OH^-(aq)$ na solução.

16.27 Complete a seguinte tabela calculando os itens que estão faltando e indique se a solução é ácida ou básica.

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácida ou básica?
$7{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L				
	$3{,}6 \times 10^{-10}$ mol/L			
		8,25		
			5,70	

16.28 Complete a seguinte tabela calculando os itens que estão faltando. Em cada caso, indique se a solução é ácida ou básica.

pH	pOH	$[H^+]$	$[OH^-]$	Ácida ou básica?
6,21				
	10,13			
		$3{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L		
			$5{,}6 \times 10^{-4}$ mol/L	

16.29 O pH médio normal do sangue arterial é 7,40. A temperatura normal do corpo (36 °C), $K_w = 2{,}4 \times 10^{-14}$. Calcule $[H^+]$ e $[OH^-]$ para o sangue a essa temperatura.

16.30 O dióxido de carbono na atmosfera se dissolve em pingos de chuva para produzir ácido carbônico (H_2CO_3), fazendo com que o pH da chuva limpa e não poluída varie de aproximadamente 5,2 para 5,6. Quais são as variações em $[H^+]$ e $[OH^-]$ nos pingos de chuva?

Ácidos e bases fortes

16.31 **(a)** O que é um ácido forte? **(b)** Uma solução é rotulada como 0,500 mol/L de HCl. Qual é $[H^+]$ para a solução? **(c)** Quais das seguintes espécies são ácidos fortes: HF, HCl, HBr, HI?

16.32 **(a)** O que é uma base forte? **(b)** Uma solução é rotulada como 0,125 mol/L de $Sr(OH)_2$. Qual é $[OH^-]$ para a solução? **(c)** A seguinte afirmativa é verdadeira ou falsa: como $Mg(OH)_2$ não é muito solúvel, ele não pode ser uma base forte? Justifique sua resposta.

16.33 Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções de ácido forte: **(a)** $8{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L de HBr; **(b)** 1,52 g de HNO_3 em 575 mL de solução; **(c)** 5,00 mL de 0,250 mol/L de $HClO_4$ diluído para 50,0 mL; **(d)** uma solução formada pela mistura de 10,0 mL de 0,100 mol/L de HBr com 20,0 mL de 0,200 mol/L de HCl.

16.34 Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções de ácido forte: **(a)** 0,0575 mol/L de HNO_3; **(b)** 0,723 g de $HClO_4$ em 2,00 L de solução; **(c)** 5,00 mL de 1,00 mol/L de HCl diluído para 0,750 L; **(d)** uma mistura formada pela adição de 50,0 mL de 0,020 mol/L de HCl a 125 mL de 0,010 mol/L de HI.

16.35 Calcule $[OH^-]$ e o pH para **(a)** $1{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L de $Sr(OH)_2$; **(b)** 2,250 g de LiOH em 250,0 mL de solução; **(c)** 1,00 mL de 0,175 mol/L de NaOH diluído para 2,00 L; **(d)** uma solução formada pela adição de 5,00 mL de 0,105 mol/L de KOH a 15,0 mL de $Ca(OH)_2$ $9{,}5 \times 10^{-2}$ mol/L.

16.36 Calcule $[OH^-]$ e o pH para cada uma das seguintes soluções de base forte: **(a)** 0,0050 mol/L de KOH; **(b)** 2,055 g de KOH em 500,0 mL de solução; **(c)** 10,0 mL de 0,250 mol/L de $Ca(OH)_2$ diluído para 500,0 mL; **(d)** uma solução formada pela mistura de 10,0 mL de 0,015 mol/L de $Ba(OH)_2$ com 30,0 mL de NaOH $7{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L.

16.37 Calcule a concentração de uma solução aquosa de NaOH que tem um pH de 11,50.

16.38 Calcule a concentração de uma solução aquosa de $Ca(OH)_2$ que tem um pH de 12,00.

[16.39] Calcule o pH de uma solução preparada pela adição de 15,00 g de hidreto de sódio (NaH) em água suficiente para perfazer 2,500 L de solução.

[16.40] Calcule o pH de uma solução preparada pela adição de 2,50 g de óxido de lítio (Li_2O) em água suficiente para perfazer 1,200 L de solução.

Ácidos fracos

16.41 Escreva a equação química e a expressão de K_a para a ionização de cada um dos seguintes ácidos em solução aquosa. Primeiro mostre a reação com $H^+(aq)$ como um produto e, em seguida, com o íon hidrônio: **(a)** $HBrO_2$; **(b)** $HC_3H_5O_2$.

16.42 Escreva a equação química e a expressão do K_a para a dissociação ácida de cada um dos seguintes ácidos em solução aquosa. Primeiro mostre a reação com o $H^+(aq)$ como um produto e depois com o íon hidrônio: **(a)** HC_6H_5O; **(b)** HCO_3^-.

16.43 O ácido lático ($HC_3H_5O_3$) tem um hidrogênio ácido. Uma solução de 0,10 mol/L de ácido láctico tem um pH de 2,44. Calcule o K_a.

16.44 O ácido de fenilacético ($HC_8H_7O_2$) é uma das substâncias que se acumula no sangue de pessoas com fenilcetonúria, um distúrbio de origem genética que pode causar o retardamento mental ou até a morte. Uma solução de 0,085 mol/L de $HC_8H_7O_2$ tem pH de 2,68. Calcule o valor de K_a para esse ácido.

16.45 Uma solução de um ácido fraco 0,200 mol/L de HA é 9,4% ionizada. Usando essa informação, calcule $[H^+]$, $[A^-]$, $[HA]$ e K_a para HA.

16.46 Uma solução de 0,100 mol/L de ácido cloroacético ($ClCH_2COOH$) é 11,0% ionizada. Usando essa informação, calcule $[ClCH_2COO^-]$, $[H^+]$, $[ClCH_2COOH]$ e K_a para o ácido cloroacético.

16.47 Uma amostra específica de vinagre tem um pH de 2,90. Supondo que o ácido acético seja o único ácido que o vinagre contém ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$), calcule a concentração de ácido acético no vinagre.

16.48 Qual a quantidade de matéria de HF ($K_a = 6,8 \times 10^{-4}$) deve estar presente em 0,500 L para formar uma solução com um pH de 2,70?

16.49 A constante de dissociação ácida para o ácido benzóico ($HC_7H_5O_2$) é $6,3 \times 10^{-5}$. Calcule as concentrações no equilíbrio de H_3O^+, $C_7H_5O_2^-$ e $HC_7H_5O_2$ na solução quando a concentração inicial de $HC_7H_5O_2$ for 0,050 mol/L.

16.50 A constante de dissociação ácida para o ácido hipocloroso (HClO) é $3,0 \times 10^{-8}$. Calcule as concentrações de H_3O^+, ClO^- e HClO no equilíbrio quando a concentração inicial de HClO for 0,0075 mol/L.

16.51 Calcule o pH de cada uma das seguintes soluções (os valores de K_a e K_b são fornecidos no Apêndice D): **(a)** 0,095 mol/L de ácido propiônico ($HC_3H_5O_2$); **(b)** 0,100 mol/L de íon hidrogenocromato ($HCrO_4^-$); **(c)** 0,120 mol/L de piridina (C_5H_5N).

16.52 Determine o pH de cada uma das seguintes soluções (os valores de K_a e de K_b são fornecidos no Apêndice D): **(a)** 0,125 mol/L de ácido hipocloroso; **(b)** 0,0085 mol/L de fenol; **(c)** 0,095 mol/L de hidroxiamina.

16.53 A sacarina, um substituto do açúcar, é um ácido fraco com $pK_a = 2,32$ a 25 °C. Ela se ioniza em solução aquosa como segue:

$$HNC_7H_4SO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + NC_7H_4SO_3^-(aq)$$

Qual é o pH de uma solução de 0,10 mol/L dessa substância?

16.54 O princípio ativo na aspirina é o ácido acetilsalicílico ($HC_9H_7O_4$), um ácido monoprótico com $K_a = 3,3 \times 10^{-4}$ a 25 °C. Qual é o pH de uma solução obtida pela dissolução de dois tabletes de aspirina extraforte, cada um contendo 500 mg de ácido acetilsalicílico, em 250 mL de água?

16.55 Calcule a porcentagem de ionização do ácido hidrazóico (HN_3) em soluções com cada uma das seguintes concentrações (K_a é fornecido no Apêndice D): **(a)** 0,400 mol/L; **(b)** 0,100 mol/L; **(c)** 0,0400 mol/L.

16.56 Calcule a porcentagem de ionização de $HCrO_4^-$ em soluções com cada uma das seguintes concentrações (K_a é fornecido no Apêndice D): **(a)** 0,250 mol/L; **(b)** 0,0800 mol/L; **(c)** 0,0200 mol/L.

[16.57] Demonstre que para um ácido fraco, a porcentagem de ionização deve variar como inverso da raiz quadrada da concentração do ácido.

[16.58] Para soluções de um ácido fraco, um gráfico de pH *versus* o logaritmo da concentração inicial do ácido deve ser uma linha reta. Qual é a ordem de grandeza do declive da linha?

[16.59] O ácido cítrico, o qual está presente em frutas cítricas, é um ácido triprótico (Tabela 16.3). Calcule o pH e a concentração do íon citrato ($C_6H_5O_7^{3-}$) para uma solução de 0,050 mol/L de ácido cítrico. Explique quaisquer aproximações ou suposições que você venha a fazer em seus cálculos.

[16.60] O ácido tartárico é encontrado em muitas frutas, inclusive em uvas. Ele é em parte responsável pela característica seca de certos vinhos. Calcule o pH e a concentração do íon tartarato ($C_4H_4O_6^{2-}$) para uma solução de 0,250 mol/L de ácido tartárico, para o qual as constantes de dissociação ácida estão relacionadas na Tabela 16.3. Explique quaisquer aproximações ou suposições que você venha a fazer em seu cálculo.

Bases fracas

16.61 Qual é a característica estrutural essencial de todas as bases de Brønsted–Lowry?

16.62 Quais são os dois tipos de moléculas ou íons que normalmente funcionam como bases fracas?

16.63 Escreva a equação química e a expressão de K_b para a ionização de cada uma das seguintes bases em solução aquosa: **(a)** dimetilamina, $(CH_3)_2NH$; **(b)** íon carbonato, CO_3^{2-}; **(c)** íon formato, CHO_2^-.

16.64 Escreva a equação química e a expressão de K_b para a reação de cada uma das seguintes bases com a água: **(a)** propilamina, $C_3H_7NH_2$; **(b)** íon monohidrogenofosfato, HPO_4^{2-}; **(c)** íon benzoato, $C_6H_5CO_2^-$.

16.65 Calcule a concentração em quantidade de matéria de íons OH^- em uma solução de 0,075 mol/L de etilamina ($C_2H_5NH_2$) ($K_b = 6,4 \times 10^{-4}$). Calcule o pH dessa solução.

16.66 Calcule a concentração em quantidade de matéria de íons OH^- em uma solução de 1,15 mol/L de íon hipobromito (BrO^-; $K_b = 4,0 \times 10^{-6}$). Qual é o pH dessa solução?

16.67 A efedrina, um estimulante do sistema nervoso central, é usado em borrifadores nasais como um descongestionante. Esse composto é uma base orgânica fraca:

$$C_{10}H_{15}ON(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_{10}H_{15}ONH^+(aq) + OH^-(aq)$$

Uma solução de 0,035 mol/L de efedrina tem pH de 11,33. **(a)** Quais são as concentrações no equilíbrio de $C_{10}H_{15}ON$, $C_{10}H_{15}ONH^+$ e OH^-? **(b)** Calcule K_b para a efedrina.

16.68 A codeína ($C_{18}H_{21}NO_3$) é uma base orgânica fraca. Uma solução de codeína $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L tem pH de 9,95. Calcule o valor de K_b para essa substância. Qual é o pK_b para essa base?

A relação $K_a - K_b$; propriedades ácido–base de sais

16.69 Embora a constante de dissociação ácida para o fenol (C_6H_5OH) esteja relacionada no Apêndice D, a constante de dissociação básica para o íon de fenolato ($C_6H_5O^-$) não está. **(a)** Explique por que não é necessário relacionar K_a para o fenol nem K_b para o íon fenolato. **(b)** Calcule K_b para o íon fenolato. **(c)** O íon fenolato é uma base mais fraca ou mais forte que amônia?

16.70 Podemos calcular K_b para o íon carbonato se soubermos os valores de K_a do ácido carbônico (H_2CO_3) **(a)** K_{a1} ou K_{a2} do ácido carbônico é usado para se calcular K_b para o íon carbonato? Justifique sua resposta. **(b)** Calcule K_b para o íon carbonato. **(c)** O íon carbonato é uma base mais fraca ou mais forte que a amônia?

16.71 **(a)** Dado que K_a para o ácido acético é $1,8 \times 10^{-5}$ e que K_a para o ácido hipocloroso é $3,0 \times 10^{-8}$, qual é o ácido mais forte? **(b)** Qual é a base mais forte, o íon acetato ou o íon de hipoclorito? **(c)** Calcule os valores de K_b para o $C_2H_3O_2^-$ e para ClO^-.

16.72 **(a)** Dado que K_b para a amônia é $1,8 \times 10^{-5}$ e que para a hidroxiamina é $1,1 \times 10^{-8}$, qual é a base mais forte? **(b)** Qual é o ácido mais forte, o íon amônio ou o íon hidroxilamônio? **(c)** Calcule os valores de K_a para NH_4^+ e para H_3NOH^+.

16.73 Usando os dados do Apêndice D, calcule $[OH^-]$ e o pH para cada uma das seguintes soluções: **(a)** 0,10 mol/L de NaCN; **(b)** 0,080 mol/L de Na_2CO_3; **(c)** uma mistura de 0,10 mol/L de $NaNO_2$ e 0,20 mol/L de $Ca(NO_2)_2$.

16.74 Usando os dados do Apêndice D, calcule $[OH^-]$ e o pH para cada uma das seguintes soluções: **(a)** 0,036 mol/L de NaF; **(b)** 0,127 mol/L de Na_2S; **(c)** uma mistura de 0,035 mol/L de $NaC_2H_3O_2$ e 0,055 mol/L de $Ba(C_2H_3O_2)_2$.

16.75 Determine se as soluções aquosas dos seguintes compostos são ácidas, básicas, ou neutras: **(a)** NH_4Br; **(b)** $FeCl_3$; **(c)** Na_2CO_3; **(d)** $KClO_4$; **(e)** $NaHC_2O_4$.

16.76 Determine se as soluções aquosas das seguintes substâncias são ácidas, básicas, ou neutras: **(a)** CsBr; **(b)** $Al(NO_3)_3$; **(c)** KCN; **(d)** $[CH_3NH_3]Cl$; **(e)** $KHSO_4$.

16.77 Um sal desconhecido é NaF, NaCl ou NaOCl. Quando 0,050 mol do sal é dissolvido em água para formar 0,500 L de solução, o pH da solução é 8,08. Qual é esse sal?

16.78 Um sal desconhecido é KBr, NH_4Cl, KCN ou K_2CO_3. Se uma solução de 0,100 mol/L do sal é neutra, qual é esse sal?

16.79 O ácido sórbico ($HC_6H_7O_2$) é um ácido monoprótico fraco com $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$. Seu sal (sorbato de potássio) é adicionado ao queijo para inibir a formação de mofo. Qual é o pH de uma solução que contém 11,25 g de sorbato de potássio em 1,75 L de solução?

16.80 O fosfato de trissódio (Na_3PO_4) está disponível em lojas como TSP e é usado como um agente de limpeza. O rótulo em uma caixa de TSP adverte que a substância é muito básica (cáustica ou alcalina). Qual é o pH de uma solução que contém 50,0 g de TSP em um litro de solução?

Caráter de ácido–base e estrutura química

16.81 Como a força ácida de um oxiácido depende **(a)** da eletronegatividade do átomo central; **(b)** do número de átomos de oxigênio não protonados na molécula?

16.82 **(a)** Como a força de um ácido varia com a polaridade e a força da ligação H—X? **(b)** Como a acidez do ácido binário de um elemento varia como função da eletronegatividade do elemento? Como isso se relaciona com a posição do elemento na tabela periódica?

16.83 Explique as seguintes observações: **(a)** HNO_3 é um ácido mais forte que HNO_2; **(b)** H_2S é um ácido mais forte que H_2O; **(c)** H_2SO_4 é um ácido mais forte que HSO_4^-; **(d)** H_2SO_4 é um ácido mais forte que H_2SeO_4; **(e)** CCl_3COOH é um ácido mais forte que CH_3COOH.

16.84 Explique as seguintes observações: **(a)** HCl é um ácido mais forte que H_2S; **(b)** H_3PO_4 é um ácido mais forte que H_3AsO_4; **(c)** $HBrO_3$ é um ácido mais forte que $HBrO_2$; **(d)** $H_2C_2O_4$ é um ácido mais forte que $HC_2O_4^-$; **(e)** o ácido benzóico (C_6H_5COOH) é um ácido mais forte que o fenol (C_6H_5OH).

16.85 Com base em suas composições, estruturas e em relações conjugadas de ácido–base, selecione a base mais forte em cada um dos seguintes pares: **(a)** BrO^- ou ClO^-; **(b)** BrO^- ou BrO_2^-; **(c)** HPO_4^{2-} ou $H_2PO_4^-$.

16.86 Baseado em suas composições, estruturas e nas relações conjugadas de ácido–base, selecione a base mais forte em cada um dos seguintes pares: **(a)** NO_3^- ou NO_2^-; **(b)** PO_4^{3-} ou AsO_4^{3-}; **(c)** HCO_3^- ou CO_3^{2-}.

16.87 Indique se cada uma das seguintes afirmativas é verdadeira ou falsa. Para cada afirmativa falsa, corrija-a de forma a torná-la verdadeira. **(a)** Em geral, a acidez de ácidos binários aumenta da esquerda para a direita em determinado período da tabela periódica. **(b)** Em uma série de ácidos que têm o mesmo átomo central, a força ácida aumenta com o número de átomos de hidrogênio

ligados ao átomo central. (c) O ácido hidrotelúrico (H_2Te) é mais forte que H_2S porque Te é mais eletronegativo que S.

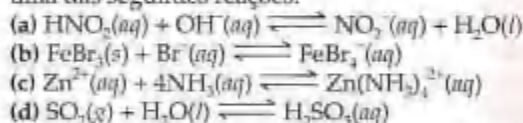
16.88 Indique se cada uma das seguintes afirmativas é verdadeira ou falsa. Para cada afirmativa falsa, corrija-a de forma a torná-la verdadeira. **(a)** A força ácida em uma série de moléculas H — X aumenta com o aumento do taman[illegible] de X. **(b)** Para ácidos de mesma estrutura geral mas di[illegible]rindo nas eletronegatividades dos átomos centrais, a for[illegible]ça ácida diminui com o aumento da eletronegatividade do átomo central. **(c)** O ácido mais forte conhecido é HF porque o flúor é o elemento mais eletronegativo.

Ácidos e bases de Lewis

16.89 Se uma substância for uma base de Arrhenius, ela é necessariamente uma base de Brønsted–Lowry? Ela é necessariamente uma base de Lewis? Justifique sua resposta.

16.90 Se uma substância for um ácido de Lewis, ela é necessariamente um ácido de Brønsted–Lowry? É necessariamente um ácido de Arrhenius? Justifique sua resposta.

16.91 Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis entre os reagentes em cada uma das seguintes reações:
(a) $Fe(ClO_4)_3(s) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_6^{3+}(aq) + 3ClO_4^-(aq)$
(b) $CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$
(c) $(CH_3)_3N(g) + BF_3(g) \rightleftharpoons (CH_3)_3NBF_3(s)$
(d) $HIO(lq) + NH_2^-(lq) \rightleftharpoons NH_3(lq) + IO^-(lq)$
(*lq* significa amônia líquida como solvente)

16.92 Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis em cada uma das seguintes reações:
(a) $HNO_2(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_2O(l)$
(b) $FeBr_3(s) + Br^-(aq) \rightleftharpoons FeBr_4^-(aq)$
(c) $Zn^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}(aq)$
(d) $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$

16.93 Determine qual membro de cada par produz a solução aquosa mais ácida: **(a)** K^+ ou Cu^{2+}; **(b)** Fe^{2+} ou Fe^{3+}; **(c)** Al^{3+} ou Ga^{3+}. Justifique sua resposta.

16.94 Qual membro de cada par produz a solução aquosa mais ácida: **(a)** $ZnBr_2$ ou $CdCl_2$; **(b)** CuCl ou $Cu(NO_3)_2$; **(c)** $Ca(NO_3)_2$ ou $NiBr_2$? Justifique sua resposta.

Exercícios adicionais

16.95 Indique se cada uma das seguintes afirmativas é correta ou incorreta. Para as que estão incorretas, explique por que estão erradas.
(a) Todo ácido de Brønsted–Lowry também é um ácido de Lewis.
(b) Todo ácido de Lewis também é um ácido de Brønsted–Lowry.
(c) Os ácidos conjugados de bases fracas produzem soluções mais ácidas que os ácidos conjugados de bases fortes.
(d) O íon K^+ é ácido em água porque faz com que moléculas de água hidratadas se tornem mais ácidas.
(e) A porcentagem de ionização de um ácido fraco em água aumenta com a diminuição da concentração do ácido.

16.96 Indique se cada uma das seguintes afirmativas é correta ou incorreta. Para as que estiverem incorretas, explique por que estão erradas.
(a) Toda base de Arrhenius também é uma base de Brønsted–Lowry.
(b) Todo ácido de Brønsted–Lowry é uma base de Lewis.
(c) As bases conjugadas de ácidos fortes produzem soluções mais básicas que as bases conjugadas de ácidos fracos.
(d) O íon Al^{3+} é ácido em água porque faz com que moléculas de água hidratadas se tornem mais ácidas.
(e) A porcentagem de ionização de uma base fraca em água aumenta com o aumento da concentração da base.

16.97 A hemoglobina tem um papel em uma série de equilíbrios envolvendo protonação–desprotonação e oxigenação–desoxigenação. A reação total é aproximadamente como segue:

$$HbH^+(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2(aq) + H^+(aq)$$

onde Hb representa hemoglobina e HbO_2 representa oxiemoglobina. **(a)** A concentração de O_2 é mais alta nos pulmões e mais baixa nos tecidos. Qual o efeito que uma alta $[O_2]$ tem na posição desse equilíbrio? **(b)** O pH normal do sangue é 7,4. O sangue é ácido, básico ou neutro? **(c)** Se o pH do sangue é diminuído pela presença de grandes quantidades de produtos de metabolismo ácidos, uma condição conhecida como acidose acontece. Qual o efeito que a diminuição do pH sangüíneo tem na habilidade de a hemoglobina transportar O_2?

16.98 Qual é o pH de uma solução de $2,5 \times 10^{-9}$ mol/L de NaOH?

16.99 Qual das seguintes soluções tem o pH mais alto: **(a)** uma solução de 0,1 mol/L de um ácido forte ou uma solução de 0,1 mol/L de um ácido fraco; **(b)** uma solução de 0,1 mol/L de um ácido com $K_a = 2 \times 10^{-3}$ ou uma com $K_a = 8 \times 10^{-6}$; **(c)** uma solução de 0,1 mol/L de uma base com $pK_b = 4,5$ ou uma com $pK_b = 6,5$?

16.100 O íon hidrogenoftalato ($HC_8H_4O_4^-$) é um ácido monoprótico fraco. Quando 525 mg de hidrogenoftalato de potássio são dissolvidos em água o suficiente para completar 250 mL de solução, o pH da solução é 4,2[illegible]. **(a)** Calcule K_a para esse ácido. **(b)** Calcule a porcentagem de ionização do ácido.

[16.101] Um ácido hipotético H_2X é tanto um ácido forte quanto um ácido diprótico. **(a)** Calcule o pH de uma solução de 0,050 mol/L de H_2X, supondo que apenas um próton ioniza-se por molécula de ácido. **(b)** Calcule o pH da solução do item (a), supondo agora que ambos os prótons de cada molécula de ácido ioniza-se com[illegible]

pletamente. **(c)** Em um experimento, observa-se que o pH de uma solução de 0,050 mol/L de H_2X é 1,27. Comente sobre as forças ácidas relativas de H_2X e HX^-. **(d)** Uma solução do sal NAHX seria ácida, básica ou neutra? Justifique sua resposta.

16.102 Ordene as seguintes soluções de 0,10 mol/L em ordem crescente de acidez (decrescente de pH): (i) NH_4NO_3; (ii) $NaNO_3$; (iii) $NH_4C_2H_3O_2$; (iv) NaF; (v) $NaC_2H_3O_2$.

[16.103] Quais são as concentrações de H^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} em uma solução de H_3PO_4?

[16.104] Muitas moléculas orgânicas razoavelmente grandes contendo átomos de nitrogênio básicos não são muito solúveis em água como moléculas neutras, mas elas normalmente são muito mais solúveis como seus sais ácidos. Supondo que o pH no estômago é 2,5, indique se cada um dos seguintes compostos estaria presente no estômago como uma base neutra ou na forma protonada: nicotina, $K_b = 7 \times 10^{-7}$; cafeína, $K_b = 4 \times 10^{-14}$; estricnina, $K_b = 1 \times 10^{-6}$; quinina, $K_b = 1{,}1 \times 10^{-6}$.

[16.105] O aminoácido glicina ($H_2N - CH_2 - COOH$) pode participar nos seguintes equilíbrios em água:

$$H_2N—CH_2—COOH + H_2O \rightleftharpoons H_2N—CH_2—COO^- + H_3O^+ \quad K_a = 4{,}3 \times 10^{-3}$$

$$H_2N—CH_2—COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^+H_3N—CH_2—COOH + OH^- \quad K_b = 6{,}0 \times 10^{-5}$$

(a) Use os valores de K_a e K_b para estimar a constante de equilíbrio para a transferência de próton intramolecular para a forma de zwitterion:

$$H_2N—CH_2—COOH \rightleftharpoons {}^+H_3N—CH_2—COO^-$$

Quais suposições você precisou fazer? **(b)** Qual é o pH de uma solução aquosa de 0,050 mol/L de glicina? **(c)** Qual seria a forma predominante da glicina em uma solução com pH 13? E com pH 1?

[16.106] A estrutura de Lewis do ácido acético é mostrada na Tabela 16.2. A substituição dos átomos de hidrogênio no carbono por átomos de cloro provoca um aumento na acidez, como segue:

Ácido	Fórmula	K_a (25 °C)
Acético	CH_3COOH	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Cloroacético	$CH_2ClCOOH$	$1{,}4 \times 10^{-3}$
Dicloroacético	$CHCl_2COOH$	$3{,}3 \times 10^{-2}$
Tricloroacético	CCl_3COOH	2×10^{-1}

Usando as estruturas de Lewis como a base de sua discussão, explique a tendência observada na acidez da série. Calcule o pH de uma solução de 0,010 mol/L de cada ácido.

Exercícios cumulativos

16.107 Calcule o número de íons $H^+(aq)$ em 1,0 mL de água pura a 25 °C.

16.108 O volume do estômago de um adulto varia de aproximadamente 50 mL quando vazio a 1 L quando cheio. Se o volume do estômago for 400 mL e seu conteúdo tiver pH de 2, qual a quantidade de matéria de H^+ que ele contém? Supondo que todo H^+ seja oriundo de HCl, quantos gramas de hidrogenocarbonato de sódio são necessários para neutralizar totalmente o ácido do estômago?

16.109 Os níveis de CO_2 atmosférico cresceram em aproximadamente 20% durante os últimos 40 anos de 315 ppm para 375 ppm. **(a)** Dado que o pH médio da chuva limpa e não poluída hoje é 5,4, determine o pH da chuva não poluída há 40 anos. Suponha que o ácido carbônico (H_2CO_3) formado pela reação do CO_2 com a água é o único fator influenciando o pH.

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

(b) Qual volume de CO_2 a 25 °C e 1,0 atm é dissolvido em um balde de 20,0 L de chuva atualmente?

[16.110] Em muitas reações a adição de $AlCl_3$ produz o mesmo efeito que a adição de H^+. **(a)** Desenhe a estrutura de Lewis de $AlCl_3$ na qual nenhum átomo tem cargas formais e determine sua estrutura usando o método RPENV. **(b)** Qual característica é notável sobre a estrutura no item (a) que nos ajuda a entender o caráter ácido de $AlCl_3$? **(c)** Determine o resultado da reação entre $AlCl_3$ e NH_3 em um solvente que não participa como um reagente. **(d)** Qual teoria ácido–base é mais adequada para abordar as similaridades entre $AlCl_3$ e H^+?

[16.111] Qual é o ponto de ebulição de uma solução de 0,10 mol/L de $NaHSO_4$ se a solução tem densidade de 1,002 g/mL?

[16.112] A cocaína é uma base orgânica fraca cuja fórmula molecular é $C_{17}H_{21}NO_4$. Encontrou-se que uma solução aquosa de cocaína tem pH de 8,53 e pressão osmótica de 52,7 torr a 15 °C. Calcule K_b da cocaína.

[16.113] O íon iodato é reduzido pelo sulfito de acordo com a seguinte reação:

$$IO_3^-(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow I^-(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$$

Encontrou-se que a velocidade dessa reação é de primeira ordem em IO_3^-, primeira ordem em SO_3^{2-} e de primeira ordem em H^+. **(a)** Escreva a lei de velocidade para a reação. **(b)** Por qual fator a velocidade da reação variará se o pH baixar de 5,00 para 3,50? A reação prossegue mais rapidamente ou mais lentamente a um pH mais baixo? **(c)** Usando os conceitos abordados na Seção 14.6, explique como a reação pode ser dependente do pH mesmo que H^+ não apareça na reação total.

[16.114] **(a)** Usando as constantes de dissociação do Apêndice D, determine o valor da constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações. (Lembre-se de que quando as reações são somadas, as correspondentes constantes de equilíbrio são multiplicadas.)

(i) $HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$

(ii) $NH_4^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + HCO_3^-(aq)$

(b) Geralmente usamos setas únicas para as reações quando a reação direta for apreciável (K muito maior que 1) ou quando os produtos saem do sistema de tal forma que o equilíbrio nunca é estabelecido. Se

você segue a convenção, qual desses equilíbrios será escrito com uma única seta?

[16.115] O ácido lático, $CH_3CH(OH)COOH$, recebeu esse nome porque está presente no leite azedo como um produto de ação bacteriana. É também responsável pela irritabilidade nos músculos depois de exercício vigoroso. **(a)** O pK_a do ácido lático é 3,85. Compare esse valor com o valor para o ácido propiônico (CH_3CH_2COOH, $pK_a = 4{,}89$) e explique a diferença. **(b)** Calcule a concentração de íon lactato em uma solução de 0,050 mol/L de ácido lático. **(c)** Quando o lactato de sódio, $(CH_3CH(OH)COO)Na$, é misturado com uma solução aquosa de cobre(II), é possível obter um sal sólido de lactato de cobre(II) como um hidrato de azul-esverdeado, $(CH_3CH(OH)COO)_2Cu \cdot xH_2O$. A análise elementar do sólido nos diz que ele contém 22,9% de Cu e 26,0% de C em massa. Qual é o valor de x na fórmula para o hidrato? **(d)** A constante de dissociação ácida para o íon $Cu^{2+}(aq)$ é $1{,}0 \times 10^{-8}$. Com base nesse valor, determine se uma solução de lactato de cobre(II) será ácida, básica ou neutra. Justifique sua resposta.

Capítulo 17

Aspectos Adicionais dos Equilíbrios Aquosos

A dissociação do ácido fraco $HC_2H_3O_2$ diminui quando adicionamos o eletrólito forte $NaC_2H_3O_2$, que tem um íon comum a ele. Podemos generalizar essa observação, que chamamos **efeito do íon comum**: *a extensão da ionização de um eletrólito fraco é diminuída pela adição à solução de um eletrólito forte no qual há um íon comum com o eletrólito fraco*. "Como fazer 17.1 e 17.2" ilustram como as concentrações no equilíbrio podem ser calculadas quando uma solução contém uma mistura de eletrólito fraco e um eletrólito forte que têm um íon comum. Os procedimentos são similares aos encontrados para ácidos fracos e bases fracas no Capítulo 16.

COMO FAZER 17.1

Qual é o pH de uma solução preparada pela adição de 0,30 mol de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) e 0,30 mol de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$) em quantidade suficiente de água para perfazer 1,0 L de solução?

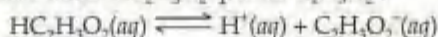
Solução

Análise: pede-se determinar o pH de uma solução contendo concentrações iguais de ácido acético e um sal contendo o íon acetato.

Planejamento: em qualquer problema no qual devemos determinar o pH de uma solução contendo uma mistura de solutos, é útil proceder em uma série lógica de etapas.

Primeiro, identificamos as espécies principais na solução e consideramos suas acidez e basicidade. Como $HC_2H_3O_2$ é um eletrólito fraco e $NaC_2H_3O_2$ é um eletrólito forte, as principais espécies na solução são $HC_2H_3O_2$ (um ácido fraco), Na^+ (que não é ácido nem básico) e $C_2H_3O_2^-$ (que é a base conjugada de $HC_2H_3O_2$).

Em segundo lugar, identificamos a reação de equilíbrio importante. O pH da solução será controlado pelo equilíbrio de dissociação de $HC_2H_3O_2$, que envolve tanto $HC_2H_3O_2$ quanto $C_2H_3O_2^-$.

$$HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

(Temos escrito o equilíbrio usando $H^+(aq)$ em vez de $H_3O^+(aq)$, mas ambas as representações do íon hidrogênio hidratado são igualmente válidas.)

Como $NaC_2H_3O_2$ foi adicionado à solução, os valores de $[H^+]$ e $[C_2H_3O_2^-]$ não são os mesmos. O íon Na^+ é simplesmente um íon espectador e não terá influência no pH. (Seção 16.9)

Em terceiro lugar, calculamos as concentrações no equilíbrio de cada uma das espécies que participa no equilíbrio. Podemos tabelá-las como temos feito na resolução de outros problemas de equilíbrio. (Seção 15.5)

	$HC_2H_3O_2(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$C_2H_3O_2^-(aq)$
Inicial	0,30 mol/L	0	0,30 mol/L
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,30 - x)$ mol/L	x mol/L	$(0,30 + x)$ mol/L

A concentração no equilíbrio de $C_2H_3O_2^-$ (o íon comum) é a concentração inicial relativa a $NaC_2H_3O_2$ (0,30 mol/L) mais a variação na concentração (x) relativa à ionização de $HC_2H_3O_2$.

A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

(É possível encontrar a constante de dissociação para $HC_2H_3O_2$ à temperatura de 25 °C no Apêndice D; além de $NaC_2H_3O_2$, o valor dessa constante não muda.)

Resolução: substituindo as concentrações de constante de equilíbrio na expressão dada:

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x(0,30 + x)}{0,30 - x}$$

Em virtude de K_a ser pequeno, assumimos que x é pequeno comparado com as concentrações iniciais de $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$ (0,30 mol/L cada uma). Podemos, assim, simplificar a equação antes de achar x.

$$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x(0{,}30)}{0{,}30}$$

$$x = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{mol/L} = [H^+]$$

O valor resultante de x é de fato pequeno em relação a 0,30, justificando a aproximação feita no problema.

Em quarto lugar, calculamos o pH a partir da concentração no equilíbrio de $H^+(aq)$.

$$\text{pH} = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) = 4{,}74$$

Na Seção 16.6 calculamos que uma solução de 0,30 mol/L de $HC_2H_3O_2$ tem pH de 2,64, correspondendo a $[H^+] = 2{,}3 \times 10^{-3}$ mol/L. Portanto, a adição de $NaC_2H_3O_2$ diminui substancialmente a $[H^+]$, como seria esperado pelo princípio de Le Châtelier.

PRATIQUE

Calcule o pH de uma solução contendo 0,085 mol/L de ácido nitroso, (HNO_2; $K_a = 4{,}5 \times 10^{-4}$) e 0,10 mol/L de nitrito de potássio (KNO_2).

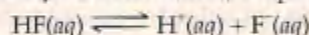
Resposta: 3,42

COMO FAZER 17.2

Calcule a concentração de íon fluoreto e o pH de uma solução de 0,20 mol/L de HF e 0,10 mol/L de HCl.

Solução

Análise: pede-se determinar a concentração de íon fluoreto e o pH em uma solução contendo o ácido fraco HF e o ácido forte HCl.

Planejamento: como HF é um ácido fraco e HCl é um ácido forte, as principais espécies em solução são HF, H^+ e Cl^-. O problema pede $[F^-]$, que é formado pela ionização de HF. Assim, o equilíbrio importante é:

$$HF(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + F^-(aq)$$

O íon comum nesse problema é o íon hidrônio. Agora podemos tabelar as concentrações inicial e final de cada espécie envolvida nesse equilíbrio (Cl^- é simplesmente um íon espectador).

	$HF(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$F^-(aq)$
Inicial	0,20 mol/L	0,10 mol/L	0
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0{,}20 - x)$ mol/L	$(0{,}10 + x)$ mol/L	x mol/L

A constante de equilíbrio para a ionização de HF, a partir do Apêndice D, é $6{,}8 \times 10^{-4}$.

Resolução: substituindo as concentrações no equilíbrio na expressão de equilíbrio, obtemos:

$$K_a = 6{,}8 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(0{,}10 + x)(x)}{0{,}20 - x}$$

Se supusermos que x é pequeno em relação a 0,10 ou 0,20 mol/L, essa expressão simplifica-se para dar:

$$\frac{(0{,}10)(x)}{0{,}20} = 6{,}8 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{0{,}20}{0{,}10}(6{,}8 \times 10^{-4}) = 1{,}4 \times 10^{-3}\ \text{mol/L} = [F^-]$$

Essa concentração de F^- é substancialmente menor do que seria em uma solução de 0,20 mol/L de HF sem a adição de HCl. O íon comum, H^+, suprime a ionização de HF. A concentração de $H^+(aq)$ é:

$$[H^+] = (0{,}10 + x)\ \text{mol/L} \simeq 0{,}10\ \text{mol/L}$$

Assim, o pH = 1,00. Observe que para todos os propósitos práticos, $[H^+]$ deve-se inteiramente a HCl; HF tem contribuição comparativa desprezível.

PRATIQUE

Calcule a concentração do íon formato e o pH de uma solução de 0,050 mol/L de ácido fórmico ($HCHO_2$; $K_a = 1{,}8 \times 10^{-4}$) e 0,10 mol/L de HNO_3.

Resposta: $[CHO_2^-] = 9{,}0 \times 10^{-5}$; pH = 1,00.

"Como fazer 17.1 e 17.2" envolvem ácidos fracos. A ionização de uma base fraca também diminui com a adição de um íon comum. Por exemplo, a adição de NH_4^+ (como a partir do eletrólito forte NH_4Cl) faz com que o equilíbrio de dissociação de NH_3 desloque para a esquerda, diminuindo a concentração de OH^- no equilíbrio e abaixando o pH.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad [17.2]$$

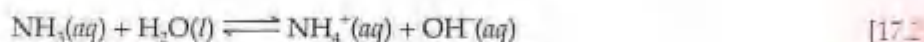



Figura 17.1 Soluções-tampão pré-embaladas e ingredientes para preparar soluções-tampão de pH predeterminado.

17.2 Soluções-tampão

Soluções como as abordadas na Seção 17.1, que contêm um par ácido–base conjugado fraco, podem resistir drasticamente às variações de pH com a adição de pequenas quantidades de ácido ou base forte. Elas são chamadas **soluções-tampão** (ou simplesmente **tampões**). O sangue humano, por exemplo, é uma mistura aquosa complexa com um pH tamponado a aproximadamente 7,4 (veja o quadro "A química e a vida", no fim desta seção). Muito do comportamento químico da água do mar é determinado por seu pH, tamponado a aproximadamente 8,1 a 8,3 nas proximidades da superfície. As soluções-tampão têm muitas aplicações importantes no laboratório e na medicina (Figura 17.1).

Composição e ação das soluções-tampão

Um tampão resiste às variações no pH porque ele contém tanto espécies ácidas para neutralizar os íons OH^- quanto espécies básicas para neutralizar os íons H^+. Entretanto, as espécies ácidas e básicas que constituem o tampão não devem consumir umas às outras pela reação de neutralização. Essas exigências são preenchidas por um par ácido–base conjugado, como $HC_2H_3O_2$–$C_2H_3O_2^-$ ou NH_4^+–NH_3. Assim, os tampões são geralmente preparados pela mistura de um ácido fraco ou uma base fraca com um sal do ácido ou da base. O tampão $HC_2H_3O_2$–$C_2H_3O_2^-$ pode ser preparado, por exemplo, pela adição de $NaC_2H_3O_2$ à solução de $HC_2H_3O_2$; o tampão NH_4^+–NH_3 pode ser preparado pela adição de NH_4Cl à solução de NH_3. Escolhendo os componentes apropriados e ajustando as respectivas concentrações relativas, podemos tamponar uma solução a virtualmente qualquer pH.

Para entender melhor como um tampão funciona, vamos considerar um composto de um ácido fraco (HX) e outro composto de sais (MX, onde M^+ poderia ser Na^+, K^+ ou qualquer outro cátion). O equilíbrio de dissociação do ácido em sua solução-tampão envolve tanto o ácido quanto sua base conjugada.

$$HX(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^-(aq) \quad [17.3]$$

A expressão da constante de dissociação do ácido correspondente é:

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad [17.4]$$

Resolvendo essa expressão para $[H^+]$, temos:

$$[H+] = K_a \frac{[HX]}{[X^-]} \quad [17.5]$$

Vemos a partir dessa expressão que $[H^+]$, e em decorrência o pH, é determinado por dois fatores: o valor de K_a para o componente ácido fraco do tampão e a razão das concentrações do par ácido–base conjugado $[HX]/[X^-]$.

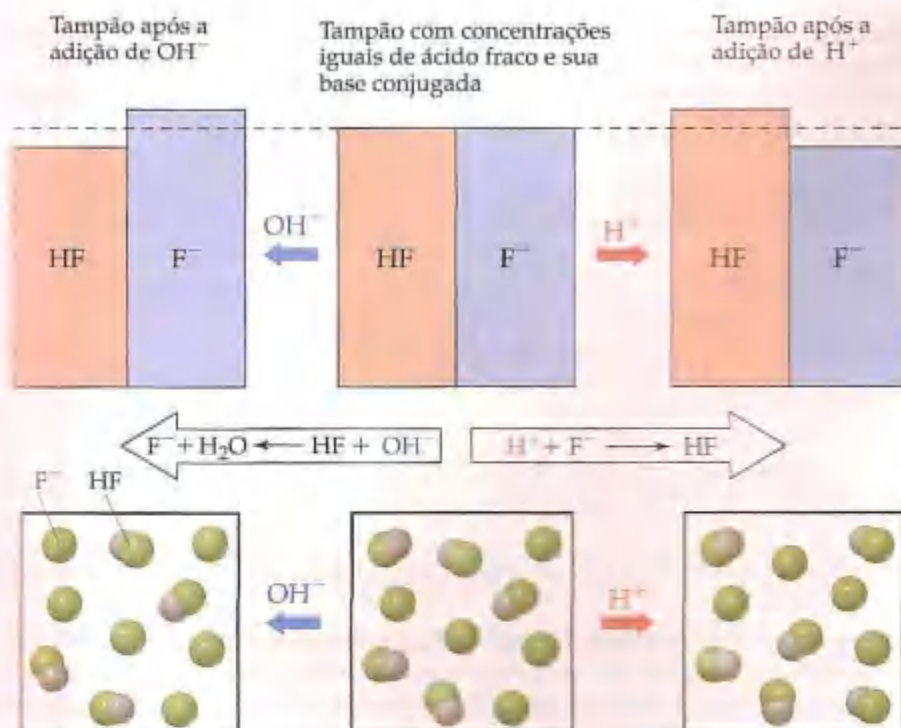
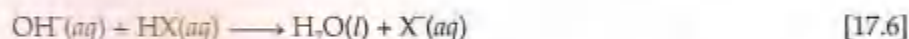



Figura 17.2 Um tampão consistindo em uma mistura de ácido fraco HF e sua base conjugada F^-. Quando uma pequena quantidade de OH^- é adicionada ao tampão (esquerda), ela reage com HF, diminuindo [HF] e aumentando [F^-] no tampão. Contrariamente, quando uma pequena quantidade de H^+ é adicionada ao outro tampão (direita), ela reage com o F^-, diminuindo [F^-] e aumentando [HF] no tampão. Como o pH depende da razão entre F^- e HF, a variação de pH resultante é pequena.

Se íons OH^- são adicionados à solução-tampão, eles reagem com o componente ácido do tampão para produzir água e o componente básico (X^-).

$$OH^-(aq) + HX(aq) \longrightarrow H_2O(l) + X^-(aq) \qquad [17.6]$$

Essa reação permite que [HX] diminua e [X^-] aumente. Entretanto, contanto que as quantidades de HX e X^- no tampão sejam grandes comparadas com a quantidade de OH^- adicionada, a razão [HX]/[X^-] não varia muito, tornando a variação no pH pequena. Um exemplo específico de um tampão desse tipo, HF/F^-, é mostrado na Figura 17.2.

Se íons H^+ são adicionados, eles reagem com o componente básico do tampão.

$$H^+(aq) + X^-(aq) \longrightarrow HX(aq) \qquad [17.7]$$

Essa reação também pode ser representada ao se usar H_3O^+:

$$H_3O^+(aq) + X^-(aq) \longrightarrow HX(aq) + H_2O(l)$$

Usando qualquer equação, a reação faz com que [X^-] diminua e [HX] aumente. Desde que a variação na razão [HX]/[X^-] seja pequena, a variação no pH será pequena.

A Figura 17.2 mostra um tampão consistindo em concentrações iguais de ácido fluorídrico e íon fluoreto (centro). A adição de OH^- (esquerda) reduz [HF] e aumenta [F^-]. A adição de H^+ (direita) reduz [F^-] e aumenta [HF].

Os tampões resistem mais eficazmente à variação de pH em *qualquer* sentido quando as concentrações de ácido fraco e base conjugada são aproximadamente as mesmas. A partir da Equação 17.5 vemos que, quando as concentrações de ácido fraco e base conjugada são iguais, $[H^+] = K_a$, decorrendo $pH = pK_a$. Por essa razão, geralmente tentamos selecionar um tampão cuja forma ácida tem pK_a próximo do pH desejado.

Capacidade de tampão e pH

Duas importantes características de um tampão são capacidade e pH. A **capacidade de tampão** é a quantidade de ácido ou base que um tampão pode neutralizar antes que o pH comece a variar a um grau apreciável. A capacidade de tampão depende da quantidade de ácido e base da qual o tampão é feito. O pH do tampão depende de K_a para o ácido e das respectivas concentrações relativas de ácido e base que o tampão contém. De acordo com a Equação 17.5, por exemplo, [H^+] para 1 L de solução de 1 mol/L de $HC_2H_3O_2$ e 1 mol/L de $NaC_2H_3O_2$ será a mesma que para 1 L de uma solução de 0,1 mol/L de $HC_2H_3O_2$ e 0,1 mol/L de $NaC_2H_3O_2$. Entretanto, a primeira solução tem maior capacidade de tampão, porque contém mais $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$. Quanto maior as quantidades do par ácido–base conjugado, a razão de suas concentrações, e, conseqüentemente, o pH se tornam mais resistentes às mudanças.

Como os pares ácido–base conjugados compartilham um íon comum, podemos usar o mesmo procedimento para calcular o pH de um tampão que usamos para tratar o efeito do íon comum (veja em "Como fazer 17.1"). Entretanto, uma abordagem alternativa é algumas vezes tomada e baseada em uma equação derivada da Equação 17.5. Tomando o cologaritmo de ambos os lados da Equação 17.5, temos:

$$-\log [H^+] = -\log\left(K_a \frac{[HX]}{[X^-]}\right) = -\log K_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]}$$

Uma vez que $-\log [H^+] = pH$ e $-\log K_a = pK_a$, temos:

$$pH = pK_a - \log \frac{[HX]}{[X^-]} = pK_a + \log \frac{[X^-]}{[HX]} \quad [17.8]$$

Em geral,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]} \quad [17.9]$$

onde [ácido] e [base] referem-se às concentrações no equilíbrio do par ácido–base conjugado. Observe que quando [base] = [ácido], $pH = pK_a$.

A Equação 17.9 é conhecida como **equação de Henderson–Hasselbalch**. Os biólogos, bioquímicos e outros profissionais que trabalham freqüentemente com tampões em geral usam essa equação para calcular o pH dos tampões. Ao fazermos cálculos de equilíbrio, temos visto que geralmente podemos desprezar as quantidades de ácido e base do tampão que ionizam. Dessa forma, podemos usar as concentrações iniciais dos componentes ácido e básico do tampão diretamente na Equação 17.9.

ATIVIDADES
Cálculo do pH usando a equação de Henderson–Hasselbalch, pH do tampão

COMO FAZER 17.3

Qual é o pH de um tampão de 0,12 mol/L de ácido lático ($HC_3H_5O_3$) e 0,10 mol/L de lactato de sódio? Para o ácido lático, $K_a = 1,4 \times 10^{-4}$.

Solução

Análise: pede-se calcular o pH de um tampão contendo ácido lático e sua base conjugada, o íon lactato.

Planejamento: primeiro determinaremos o pH usando o método descrito na Seção 17.1. As espécies principais na solução são $HC_3H_5O_3$, Na^+ e $C_3H_5O_3^-$.

O pH será controlado pelo equilíbrio de dissociação do ácido lático. As concentrações inicial e no equilíbrio das espécies envolvidas nesse equilíbrio são:

	$HC_3H_5O_3(aq)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(aq)$ +	$C_3H_5O_3^-(aq)$
Inicial	0,12 mol/L	0	0,10 mol/L
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,12 - x)$ mol/L	x mol/L	$(0,10 + x)$ mol/L

Resolução: as concentrações no equilíbrio são governadas pela expressão do equilíbrio:

$$K_a = 1,4 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][C_3H_5O_3^-]}{[HC_3H_5O_3]} = \frac{x(0,10 + x)}{(0,12 - x)}$$

Como K_a é pequeno e um íon comum está presente, é esperado que x seja pequeno em relação a 0,12 mol/L ou 0,10 mol/L. Assim, a equação pode ser simplificada para fornecer:

$$K_a = 1,4 \times 10^{-4} = \frac{x(0,10)}{0,12}$$

Resolvendo para x, obtemos um valor que justifica a aproximação:

$$[H^+] = x = \left(\frac{0,12}{0,10}\right)(1,4 \times 10^{-4}) = 1,7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log (1,7 \times 10^{-4}) = 3,77$$

Alternativamente, poderíamos ter usado a equação de Henderson–Hasselbalch para calcular o pH diretamente

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}\right) = 3,85 + \log\left(\frac{0,10}{0,12}\right)$$

$$= 3,85 + (-0,08) = 3,77$$

PRATIQUE

Calcule o pH de um tampão composto de 0,12 mol/L de ácido benzóico e 0,20 mol/L de benzoato de sódio. (Recorra ao Apêndice D.)

Resposta: 4,42

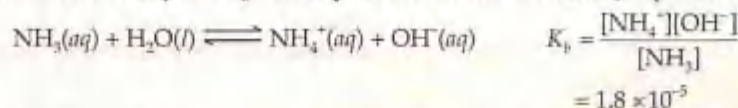
COMO FAZER 17.4

Qual a quantidade de matéria de NH_4Cl que deve ser adicionada a 2,0 L de 0,10 mol/L de NH_3 para formar um tampão cujo pH é 9,00? (Suponha que a adição de NH_4Cl não altere o volume da solução.)

Solução

Análise: aqui foi solicitada a determinação da quantidade de íon amônio necessária para preparar um tampão de pH específico.

Planejamento: as principais espécies na solução serão NH_4^+, Cl^- e NH_3. Destes, o íon Cl^- é um espectador (é a base conjugada de um ácido forte). Portanto, o par ácido–base conjugada $NH_4^+ - NH_3$ determinará o pH da solução tampão. A relação no equilíbrio entre NH_4^+ e NH_3 é dada pela constante de dissociação para NH_3:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Como K_b é pequeno e o íon comum NH_4^+ está presente, a concentração de NH_3 no equilíbrio será praticamente igual a sua concentração inicial:

$$[NH_3] = 0,10 \text{ mol/L}$$

Obtemos $[OH^-]$ a partir do pH:

$$pOH = 14,00 - pH = 14,00 - 9,00 = 5,00$$

e logo

$$[OH^-] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Resolução: agora usamos a expressão para K_b para obter $[NH_4^+]$.

$$[NH_4^+] = K_b \frac{[NH_3]}{[OH^-]} = (1,8 \times 10^{-5}) \frac{(0,10 \text{ mol/L})}{(1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L})} = 0,18 \text{ mol/L}$$

Assim, para que a solução tenha pH = 9,00, $[NH_4^+]$ deve ser igual a 0,18 mol/L. A quantidade de matéria de NH_4Cl necessária é dada pelo produto do volume da solução e sua concentração em quantidade de matéria.

$$(2,0 \text{ L})(0,18 \text{ mol de } NH_4Cl/L) = 0,36 \text{ mol de } NH_4Cl$$

Comentário: em virtude de NH_4^+ e NH_3 serem um par ácido–base, poderíamos usar a equação de Henderson–Hasselbalch (Equação 17.9) para resolver esse problema. Para fazer isso, é preciso primeiro usar a Equação 16.41 para calcular o pK_a para NH_4^+ a partir do valor de pK_b para NH_3. Sugerimos que você tente essa abordagem para se convencer de que pode usar a equação de Henderson–Hasselbalch para tampões para os quais são dadas K_b para a base conjugada em vez de K_a para o ácido conjugado.

PRATIQUE

Calcule a concentração do benzoato de sódio que deve estar presente em uma solução de 0,20 mol/L de ácido benzóico ($HC_7H_5O_2$) para produzir um pH de 4,00.

Resposta: 0,13 mol/L

Adição de ácidos ou bases fortes aos tampões

Vamos considerar agora de maneira mais quantitativa a resposta de uma solução tamponada à adição de um ácido ou base forte. Ao resolver esses problemas, é importante entender que as reações entre os ácidos fortes e as bases fracas prosseguem praticamente até se completarem, da mesma forma como acontece com as reações entre bases fortes e ácidos fracos. Portanto, desde que não excedamos a capacidade de tamponamento do tampão, podemos supor que o ácido forte, ou a base forte, é completamente consumido pela reação com o tampão.

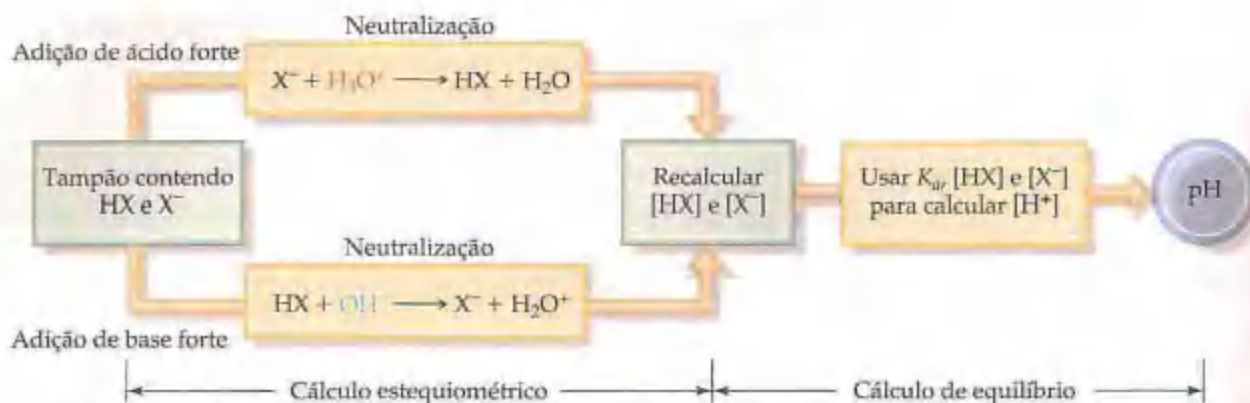



Figura 17.3 Esboço do procedimento usado para calcular o pH de um tampão após a adição de ácido forte ou base forte. Desde que a quantidade de ácido ou base adicionada não ultrapasse a capacidade do tampão, a equação de Henderson–Hasselbalch (Equação 17.9), pode ser usada para o cálculo do equilíbrio.

Considere um tampão que contenha um ácido fraco HX e sua base conjugada X^-. Quando um ácido forte é adicionado a esse tampão, H^+ adicionado é consumido por X^- para produzir HX; portanto, [HX] aumenta e [X^-] diminui. Agora, quando um ácido forte é adicionado ao tampão, OH^- é consumido por HX para produzir X^-; nesse caso [HX] diminui e [X^-] aumenta.

Para calcular como o pH do tampão responde à adição de ácido forte ou base forte, seguimos a estratégia resumida na Figura 17.3:

1. Considere a reação de neutralização ácido–base e determine seu efeito em [HX] e [X^-]. Essa etapa do procedimento é o *cálculo estequiométrico*.
2. Use K_a e as novas concentrações de HX e X^- da etapa 1 para calcular [H^+]. Essa segunda etapa do procedimento é o *cálculo de equilíbrio* padrão e é mais facilmente feito com a equação de Henderson–Hasselbalch.

O procedimento completo é ilustrado em "Como fazer 17.5".

COMO FAZER 17.5

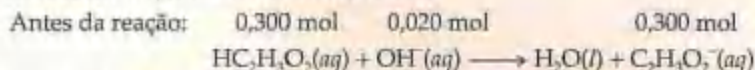
Um tampão é preparado pela adição de 0,300 mol de $HC_2H_3O_2$ e 0,300 mol de $NaC_2H_3O_2$ em água suficiente para perfazer 1,00 L de solução. O pH do tampão é 4,74 ("Como fazer 17.1"). **(a)** Calcule o pH dessa solução depois que 0,020 mol de NaOH é adicionado e por comparação; **(b)** calcule o pH resultante se 0,020 mol de NaOH fosse adicionado a 1,00 L de água pura (despreze quaisquer variações de volume).

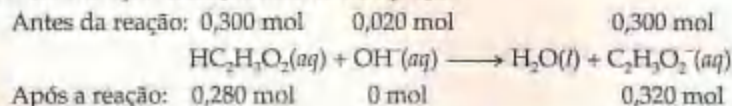
Solução

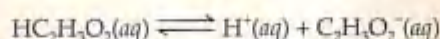
Análise: pede-se determinar o pH de um tampão após a adição de uma pequena quantidade de base forte e comparar a variação de pH ao pH que resultaria se fosse adicionada a mesma quantidade de base forte à água pura.

Planejamento: **(a)** A resolução desse problema envolve as duas etapas resumidas na Figura 17.3.

Cálculos estequiométricos: supomos que OH^- proveniente de NaOH seja completamente consumido por $HC_2H_3O_2$, o ácido fraco constituinte do tampão. Uma convenção útil para esse tipo de cálculo é escrever a quantidade de matéria de cada espécie antes da reação acima da equação e a quantidade de matéria de cada espécie após a reação abaixo da equação. Antes da reação na qual o hidróxido é consumido pelo ácido acético, existem 0,300 mol de ácido acético, 0,300 mol de íon acetato e 0,020 mol de íon hidróxido.

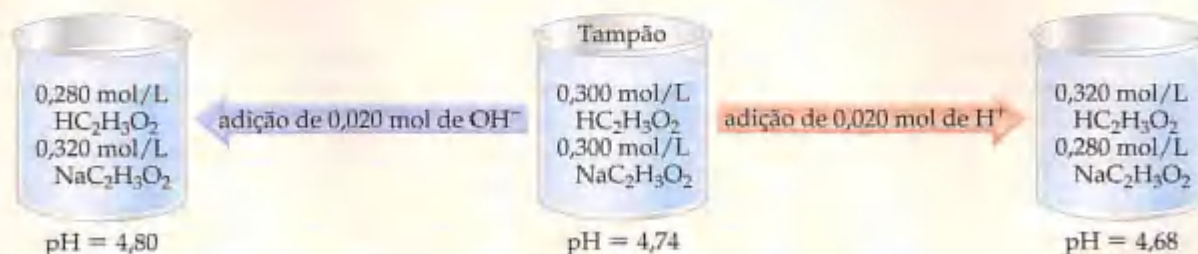
Antes da reação:	0,300 mol	0,020 mol		0,300 mol
	$HC_2H_3O_2(aq)$	$+ \; OH^-(aq)$	$\longrightarrow H_2O(l)$	$+ \; C_2H_3O_2^-(aq)$

Como a quantidade de OH^- adicionada é menor que a quantidade de $HC_2H_3O_2$, todo OH^- adicionado será consumido. Uma quantidade igual de $HC_2H_3O_2$ será consumida, e a mesma quantidade de $C_2H_3O_2^-$ será produzida. Escrevemos essas novas quantidades após a reação abaixo da equação.

Antes da reação:	0,300 mol	0,020 mol		0,300 mol
	$HC_2H_3O_2(aq)$	$+ \; OH^-(aq)$	$\longrightarrow H_2O(l)$	$+ \; C_2H_3O_2^-(aq)$
Após a reação:	0,280 mol	0 mol		0,320 mol

Cálculos de equilíbrio: agora voltamos a atenção para o equilíbrio que determinará o pH do tampão, isto é, a ionização do ácido acético.

$$HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

Resolução: usando as novas quantidades de $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$, podemos determinar o pH usando a equação de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = 4{,}74 + \log\frac{0{,}320 \text{ mol}}{0{,}280 \text{ mol}} = 4{,}80$$

Observe que podemos usar as quantidades em mols no lugar das concentrações na equação de Henderson-Hasselbalch.

Comentário: se 0,020 mol de H^+ fosse adicionado ao tampão, procederíamos de maneira similar para calcular o pH resultante do tampão. Nesse caso, o pH diminui de 0,06 unidade, fornecendo pH = 4,69, como mostrado na figura a seguir.

(b) Para determinar o pH de uma solução preparada pela adição de 0,020 mol de NaOH a 1,00 L de água pura, podemos primeiro determinar o pOH usando a Equação 16.18 e subtrair de 14.

$$pH = 14 - (-\log 0{,}020) = 12{,}30$$

Observe que, apesar de a pequena quantidade de NaOH ser suficiente para variar o pH da água significativamente, o pH do tampão varia muito pouco.

PRATIQUE

Determine **(a)** o pH original do tampão descrito em "Como fazer 17.5" depois da adição de 0,020 mol de HCl; e **(b)** o pH da solução que resultaria da adição de 0,020 mol de HCl a 1,00 L de água pura.

Respostas: **(a)** 4,68; **(b)** 1,70.

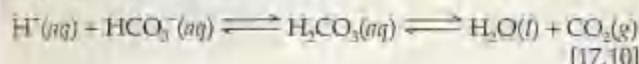
A química e a vida Sangue como uma solução-tampão

Muitas das reações que ocorrem nos seres vivos são extremamente sensíveis ao pH. Muitas das enzimas que catalisam reações bioquímicas importantes, por exemplo, são eficientes apenas dentro de uma faixa estreita de pH. Por essa razão o corpo humano mantém um notável e complexo sistema de tampões. O sangue, fluido que transporta o oxigênio por todas as partes do corpo (Figura 17.4), é um dos exemplos mais notáveis da importância dos tampões nos seres vivos.

O sangue humano é ligeiramente básico com um pH normal de 7,35 a 7,45. Qualquer desvio dessa faixa normal pode ter efeitos que rompem significativamente a estabilidade das membranas das células, estruturas das proteínas e das atividades das enzimas. Se o pH cair abaixo de 6,8 ou subir acima de 7,8, pode resultar em morte. Quando o pH cai abaixo de 7,35, a condição é chamada *acidose*; quando ele sobe acima de 7,45 , a condição é chamada *alcalose*. A acidose é a tendência mais comum porque o metabolismo normal gera vários ácidos dentro do corpo.

Figura 17.4 Imagem de micrografia eletrônica de um *grupo de células de glóbulos vermelhos movendo-se por* uma pequena ramificação de uma artéria. O sangue é uma solução-tampão cujo pH é mantido entre 7,35 e 7,45.

O principal sistema tampão usado para controlar o pH no sangue é o *sistema tampão ácido carbônico–bicarbonato*. O ácido carbônico (H_2CO_3) e o íon bicarbonato (HCO_3^-) são um par ácido–base conjugado. Além disso, o ácido carbônico pode se decompor em gás dióxido de carbono e água. Os equilíbrios importantes nesse sistema são:

$$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO_2(g) \quad [17.10]$$

Vários aspectos desses equilíbrios são notáveis. Primeiro, apesar de o ácido carbônico ser diprótico, o íon carbonato (CO_3^{2-}) não é importante nesse sistema. Em segundo lugar, um dos componentes desse equilíbrio, CO_2, é um gás que fornece um mecanismo para o corpo se ajustar aos equilíbrios. A remoção de CO_2 por exalação desloca o equilíbrio para a direita, consumindo íons H^+. Em terceiro lugar, o sistema tampão no sangue opera a um pH de 7,4, que é completamente removido do valor do pK_{a1} de H_2CO_3 (6,1 na temperatura fisiológica). Para que o tampão tenha pH de 7,4, a razão [base]/[ácido] deve ser igual a um valor de 20. No plasma sangüíneo normal as concentrações de HCO_3^- e H_2CO_3 são aproximadamente 0,024 mol/L e 0,0012 mol/L, respectivamente. Como conseqüência, o tampão tem alta capacidade para neutralizar ácido adicional, mas apenas uma baixa capacidade para neutralizar base adicional.

Os principais órgãos que regulam o pH do sistema tampão ácido carbônico–bicarbonato são pulmões e rins. Alguns dos receptores no cérebro são sensíveis às concentrações de H^+ e CO_2 nos fluidos corpóreos. Quando a concentração de CO_2 aumenta, os equilíbrios na Equação 17.10 deslocam-se para a esquerda, o que leva à formação de mais H^+. Os receptores disparam um reflexo para respirar mais rápido e mais profundamente, aumentando a velocidade de eliminação de CO_2 dos pulmões e deslocando o equilíbrio de volta para a direita. Os rins absorvem ou liberam H^+ e HCO_3^-; muito do excesso de ácido deixa o corpo na urina, que normalmente tem pH de 5,0 a 7,0.

A regulagem do pH do plasma sangüíneo relaciona-se diretamente ao transporte efetivo de O_2 para os tecidos corpóreos. O oxigênio é carregado pela proteína hemoglobina encontrada nas células de glóbulos vermelhos. A hemoglobina (Hb) liga-se reversivelmente tanto ao H^+ quanto ao O_2. Essas duas substâncias competem pela Hb, que pode ser representada aproximadamente pelo seguinte equilíbrio:

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+ \quad [17.11]$$

O oxigênio entra no sangue pelos pulmões, onde passa para dentro das células de glóbulos vermelhos e liga-se à Hb. Quando o sangue atinge os tecidos nos quais a concentração de O_2 é baixa, o equilíbrio na Equação 17.11 desloca-se para a esquerda e O_2 é liberado. Um aumento na concentração do íon H^+ (diminui o pH do sangue) também desloca esse equilíbrio para a esquerda, da mesma forma que o aumento da temperatura.

Durante períodos de esforço vigoroso, três fatores atuam juntos para garantir a entrega de O_2 aos tecidos ativos: (1) à medida que O_2 é consumido, o equilíbrio na Equação 17.11 desloca-se para a esquerda de acordo com o princípio de Le Châtelier. (2) O esforço aumenta a temperatura do corpo, deslocando assim o equilíbrio para a esquerda. (3) Grandes quantidades de CO_2 são produzidas pelo metabolismo, que desloca o equilíbrio na Equação 17.10 para a esquerda, diminuindo o pH. Outros ácidos, como o lático, também são produzidos durante esforço vigoroso à medida que os tecidos necessitam de oxigênio. A diminuição no pH desloca o equilíbrio da hemoglobina para a esquerda, cedendo mais O_2. Além disso, a diminuição do pH estimula um aumento na velocidade de respiração, que fornece mais O_2 e elimina CO_2. Sem esse arranjo elaborado, O_2 nos tecidos seria rapidamente exaurido, tornando as atividades adicionais impossíveis.

17.3 Titulações ácido–base

Figura 17.5 Montagem típica da utilização de um medidor de pH para medir os dados para uma curva de titulação. Nesse caso, uma solução-padrão de NaOH (o titulante) é adicionada pela bureta a uma solução de HCl que deve ser titulada. A solução é agitada durante a titulação para garantir composição uniforme.

Na Seção 4.6 descrevemos brevemente as *titulações*. Em uma titulação ácido–base, uma solução contendo concentração desconhecida de base é lentamente adicionada a um ácido (ou o ácido é adicionado à base). Os indicadores ácido–base podem ser usados para sinalizar o *ponto de equivalência* de uma titulação (o ponto no qual a quantidade estequiometricamente equivalente de ácido e base foram conciliadas). Alternativamente, um medidor de pH pode ser usado para monitorar o progresso da reação, produzindo uma **curva de titulação de pH**, um gráfico de pH em função do volume de titulante adicionado. A forma da curva de titulação torna possível determinar o ponto de equivalência na titulação. A curva de titulação pode também ser usada para selecionar indicadores apropriados e para determinar K_a do ácido fraco ou K_b da base fraca sendo titulada.

Um equipamento típico para medir o pH durante a titulação é ilustrado na Figura 17.5. O titulante é adicionado à solução a partir de uma bureta, e o pH é continuamente monitorado usando-se um medidor de pH. Para entender por que as curvas de titulação têm determinados formatos característicos, examinaremos as curvas de três tipos de titulação: (1) ácido forte–base forte; (2) ácido fraco–base forte; e (3) ácido poliprótico–base forte. Consideraremos brevemente também como essas curvas se relacionam com aquelas envolvendo bases fracas.

Titulações ácido forte–base forte

A curva de titulação produzida quando uma base forte é adicionada a um ácido forte tem o formato geral mostrado na Figura 17.6. Essa curva descreve a variação de pH que ocorre à proporção que 0,100 mol/L de NaOH é adicionado a 50,0 mL de 0,100 mol/L de HCl. O pH pode ser calculado em vários estágios da titulação. Para ajudar a entender esses cálculos, podemos dividir a curva em quatro regiões:

1. *pH inicial*: o pH da solução antes da adição de qualquer base é determinado pelo ácido forte. Para uma solução de 0,100 mol/L de HCl, $[H^+]$ = 0,100 mol/L e, com isso, o pH = –log (0,100) = 1,000. Assim, o pH inicial é baixo.
2. *Entre o pH inicial e o ponto de equivalência*: à medida que NaOH é adicionado, o pH aumenta primeiro lentamente, depois, rapidamente, nas proximidades do ponto de equivalência. O pH da solução antes do ponto de equivalência é determinado pela concentração do ácido que ainda não foi neutralizado. Esse cálculo é ilustrado em "Como fazer 17.6(a)".
3. *Ponto de equivalência*: no ponto de equivalência uma quantidade de matéria igual de NaOH e HCl reage, deixando apenas uma solução de seu sal, NaCl. O pH da solução é 7,00 porque o cátion de uma base forte (nesse caso Na^+) e o ânion de um ácido forte (nesse caso Cl^-) não hidrolisam e não têm efeito apreciável no pH. (Seção 16.9)
4. *Depois do ponto de equivalência*: o pH da solução após o ponto de equivalência é determinado pela concentração do excesso de NaOH na solução. Esse cálculo é ilustrado em "Como fazer 17.6(b)".

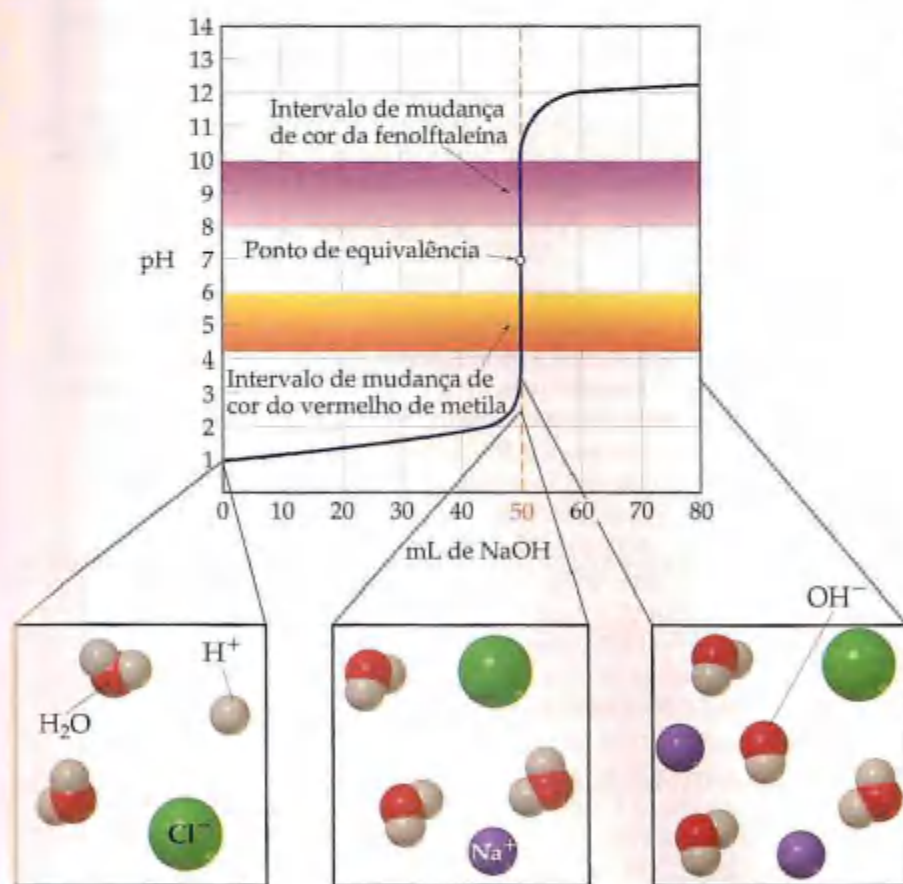



Figura 17.6 A curva de pH para a titulação de 50,0 mL de uma solução de 0,100 mol/L de um ácido forte com uma solução de 0,100 mol/L de uma base forte, nesse caso HCl e NaOH.

COMO FAZER 17.6

Calcule o pH quando as seguintes quantidades de solução de 0,100 mol/L de NaOH for adicionada a 50,0 mL de solução de 0,100 mol/L de HCl: **(a)** 49,0 mL; **(b)** 51,0 mL.

Solução

Análise: pede-se calcular o pH em dois pontos na titulação de um ácido forte com uma base forte. O primeiro ponto é exatamente anterior ao ponto de equivalência, logo esperamos que o pH seja determinado pela pequena quantidade de ácido forte que ainda não foi neutralizada. O segundo ponto é exatamente após o ponto de equivalência, de forma que esperamos que esse pH seja determinado pela pequena quantidade de excesso de base forte.

(a) Planejamento: à medida que a solução de NaOH é adicionada à solução de HCl, $H^+(aq)$ reage com $OH^-(aq)$ para formar H_2O. Tanto Na^+ quanto Cl^- são íons espectadores, tendo efeito desprezível no pH. Para se determinar o pH da solução, devemos primeiro determinar qual a quantidade de matéria de H^+ que estava originalmente presente e qual a quantidade de matéria de OH^- que foi adicionada. Podemos, a seguir, calcular a quantidade de matéria de cada íon que permanece após a reação de neutralização. Para se calcular $[H^+]$, e em decorrência o pH, devemos também lembrar que o volume da solução aumentou conforme adicionamos o titulante, diluindo a concentração de todos os solutos presentes.

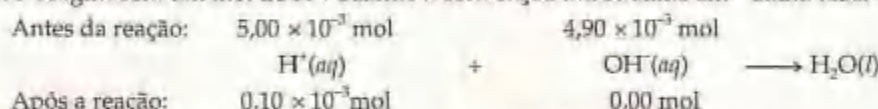
A quantidade de matéria de H^+ na solução original de HCl é dada pelo produto do volume da solução (50,0 mL = 0,0500 L) e sua concentração em quantidade de matéria (0,100 mol/L).

$$(0{,}0500 \text{ L de solução})\left(\frac{0{,}100 \text{ mol de } H^+}{1 \text{ L de solução}}\right) = 5{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol de } H^+$$

Analogamente, a quantidade de matéria de OH^- em 49,0 mL de 0,100 mol/L de NaOH é:

$$(0{,}0490 \text{ L de solução})\left(\frac{0{,}100 \text{ mol de } OH^-}{1 \text{ L de solução}}\right) = 4{,}90 \times 10^{-3} \text{ mol de } OH^-$$

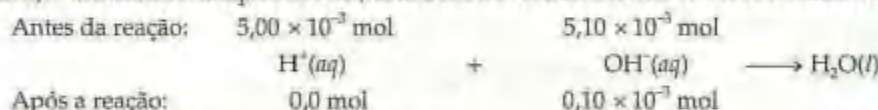
Como ainda não atingimos o ponto de equivalência, existe mais quantidade de matéria de H^+ presente que de OH^-. Cada mol de OH^- reagirá com um mol de H^+. Usando a convenção introduzida em "Como fazer 17.5",

Antes da reação:	$5{,}00 \times 10^{-3}$ mol		$4{,}90 \times 10^{-3}$ mol		
	$H^+(aq)$	+	$OH^-(aq)$	$\longrightarrow$	$H_2O(l)$
Após a reação:	$0{,}10 \times 10^{-3}$ mol		0,00 mol		

Resolução: durante o curso da titulação o volume da mistura de reação aumenta à medida que a solução de NaOH for adicionada à solução de HCl. Portanto, nesse ponto na titulação a solução tem volume de 50,0 mL + 49,0 mL. (Supomos que o volume total é a soma dos volumes das soluções ácida e básica.) A concentração de $H^+(aq)$ é

$$[H^+] = \frac{\text{quantidade de matéria de } H^+(aq)}{\text{litros de solução}} = \frac{0{,}10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}09900 \text{ L}} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

O pH correspondente é igual a $-\log(1{,}0 \times 10^{-3}) = 3{,}00$.

(b) Planejamento: procedemos da mesma forma que fizemos no item (a), exceto que agora passamos do ponto de equivalência e temos mais OH^- na solução do que H^+. Como antes, a quantidade de matéria inicial de cada reagente é determinada a partir de seus volumes e concentrações. O reagente presente em menor quantidade estequiométrica (o reagente limitante) é consumido completamente, deixando um excesso de íon hidróxido dessa vez.

Antes da reação:	$5{,}00 \times 10^{-3}$ mol		$5{,}10 \times 10^{-3}$ mol		
	$H^+(aq)$	+	$OH^-(aq)$	$\longrightarrow$	$H_2O(l)$
Após a reação:	0,0 mol		$0{,}10 \times 10^{-3}$ mol		

Resolução: nesse caso o volume total da solução é 50,0 mL + 51,0 mL = 101,0 mL = 0,1010 L. Dessa forma, a concentração de $OH^-(aq)$ na solução é:

$$[OH^-] = \frac{\text{quantidade de matéria de } OH^-(aq)}{\text{litros de solução}} = \frac{0{,}10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}1010 \text{ L}} = 1{,}0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

O pOH da solução é igual a $-\log(1{,}0 \times 10^{-3}) = 3{,}00$, e o pH é igual a $14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 3{,}00 = 11{,}00$.

PRATIQUE

Calcule o pH quando as seguintes quantidades de 0,10 mol/L de HNO_3 forem adicionadas a 25,0 mL de solução de 0,10 mol/L de KOH: **(a)** 24,9 mL; **(b)** 25,1 mL.

Respostas: **(a)** 10,30; **(b)** 3,70.

Numa situação ideal, um indicador variaria de cor no ponto de equivalência em uma titulação. Entretanto, na prática, isso é desnecessário. O pH varia muito rapidamente próximo ao ponto de equivalência; nessa região, simplesmente uma gota de titulante pode variar o pH em várias unidades. Portanto, um indicador que começa e termina sua variação de cor em algum ponto nessa parte de rápido aumento da curva de titulação fornecerá medida suficientemente exata do volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência. O ponto em

uma titulação na qual o indicador muda de cor é chamado *ponto final*, para distingui-lo do ponto real de equivalência que está muito próximo.

Na Figura 17.6 vemos que o pH varia muito rapidamente de 4 até cerca de 10, próximo ao ponto de equivalência. Conseqüentemente, um indicador para essas titulações ácido–base forte pode mudar de cor em qualquer lugar nessa faixa. Muitas titulações ácido–base forte são realizadas usando fenolftaleína como indicador (Figura 4.19) porque ela varia drasticamente de cor nessa faixa. A partir da Figura 16.7 vemos que a fenolftaleína varia de cor de pH = 8,3 a 10,0. Vários outros indicadores seriam satisfatórios, inclusive o vermelho de metila, que muda de cor de pH = 4,2 a 6,0 (Figura 17.7).

(a)

(b)

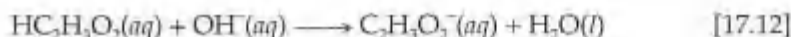
Figura 17.7 Variação na aparência de uma solução contendo o indicador vermelho de metila na faixa de pH de 4,2 a 6,3. A cor característica do ácido (vermelho) é mostrada em (a), e a cor característica da base (amarelo) é mostrada em (b).

A titulação de uma solução de base forte com uma solução de ácido forte produziria uma curva de pH análoga *versus* o ácido adicionado. Entretanto, nesse caso, o pH seria maior no início da titulação e mais baixo no final, como mostrado na Figura 17.8.

Titulações ácido fraco–base forte

A curva para a titulação de um ácido fraco por uma base forte é muito similar no formato àquela para a titulação de um ácido forte por uma base forte. Considere, por exemplo, a curva de titulação de 50,0 mL de 0,100 mol/L de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) com 0,100 mol/L de NaOH mostrada na Figura 17.9. Podemos calcular o pH nos pontos ao longo dessa curva usando os princípios que abordamos anteriormente. Como no caso da titulação de um ácido forte por uma base forte, podemos dividir a curva em quatro regiões:

1. *pH inicial*: esse pH é exatamente o pH de 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$. Fizemos cálculos desse tipo na Seção 16.6. O pH calculado de 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$ é 2,89.
2. *Entre o pH inicial e o ponto de equivalência*: para determinar o pH nesta faixa, devemos considerar a neutralização do ácido.

$$HC_2H_3O_2(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l) \qquad [17.12]$$

Antes de atingir o ponto de equivalência, parte de $HC_2H_3O_2$ é neutralizada para formar $C_2H_3O_2^-$. Portanto, a solução contém uma mistura de $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$.

A abordagem que tomamos no cálculo do pH nessa região da curva de titulação envolve duas etapas. Primeiro, consideramos a reação de neutralização entre $HC_2H_3O_2$ e OH^- para determinar as concentrações de $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$ na solução. Em seguida, calculamos o pH desse par tampão usando os procedimentos desenvolvidos nas Seções 17.1 e 17.2. O procedimento geral está representado na Figura 17.10 e ilustrado em "Como fazer 17.7".

3. *Ponto de equivalência*: o ponto de equivalência é atingido após a adição de 50,0 mL de 0,100 mol/L de NaOH a 50,0 mL de 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$. Nesse ponto, $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol de NaOH reage completamente com $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol de $HC_2H_3O_2$ para formar $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol do sal, $NaC_2H_3O_2$. O íon Na^+ desse sal não tem efeito significativo no pH. Entretanto, o íon $C_2H_3O_2^-$ é uma base fraca, e o pH no ponto de equivalência é, conseqüentemente, maior que 7. De fato, o pH no ponto de equivalência está sempre acima de 7 em uma titulação ácido fraco–base forte porque o ânion do sal formado é uma base fraca.

Figura 17.8 Forma de uma curva de pH para a titulação de base forte com ácido forte.

ATIVIDADE
Atividade de curva de titulação ácido fraco–base forte

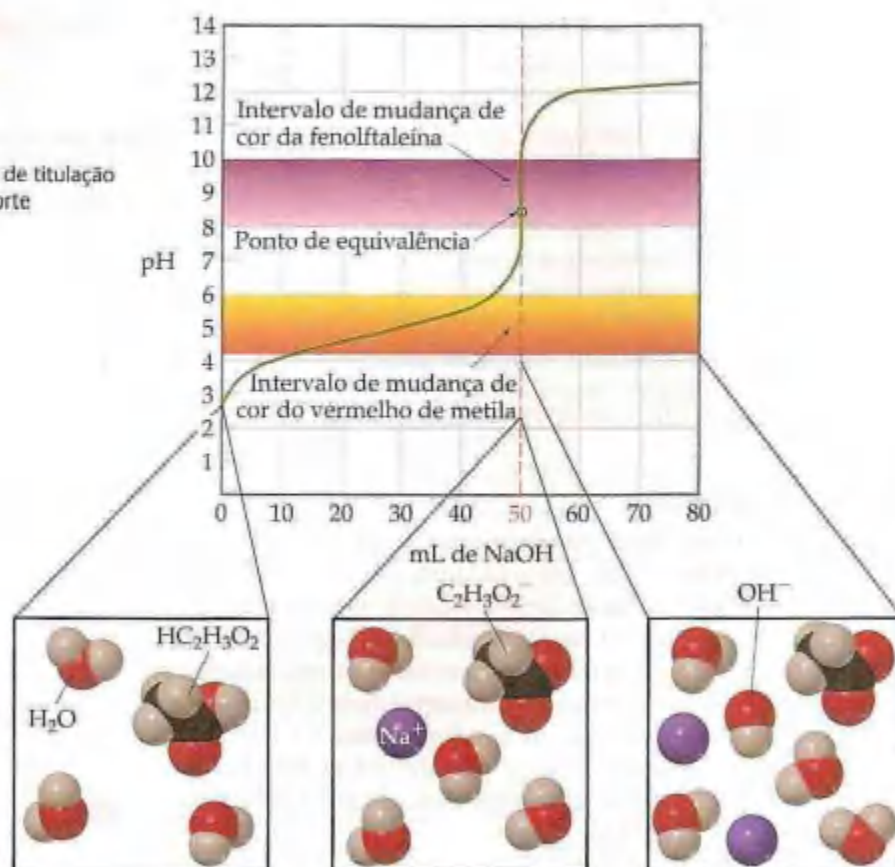



Figura 17.9 A linha mostra a variação no pH à medida que uma solução de 0,100 mol/L de NaOH é adicionada na titulação de 50,0 mL de solução de 0,100 mol/L de ácido acético.

Figura 17.10 Esboço do procedimento usado para calcular o pH de uma mistura na qual um ácido fraco foi parcialmente neutralizado por uma base forte. Um procedimento semelhante pode ser adotado para a adição de um ácido fraco a uma base fraca.

4. *Depois do ponto de equivalência*: nessa região da curva de titulação, $[OH^-]$ da reação de $C_2H_3O_2^-$ com água é desprezível se comparada a $[OH^-]$ do excesso de NaOH. Portanto, o pH é determinado pela concentração de OH^- do excesso de NaOH. O método para calcular o pH nessa região é parecido com aquele para a titulação ácido forte–base forte ilustrada em "Como fazer 17.6(b)". Portanto, a adição de 51,0 mL de 0,100 mol/L de NaOH a 50,0 mL de 0,100 mol/L de HCl ou 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$ produz o mesmo pH, 11,00. Observe nas figuras 17.6 e 17.9 que as curvas de titulação tanto do ácido forte quanto do ácido fraco são as mesmas após o ponto de equivalência.

COMO FAZER 17.7

Calcule o pH da solução formada quando 45,0 mL de 0,100 mol/L de NaOH forem adicionados a 50,0 mL de 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$ ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$).

Solução

Análise: pede-se calcular o pH antes do ponto de equivalência da titulação de um ácido fraco com uma base forte.

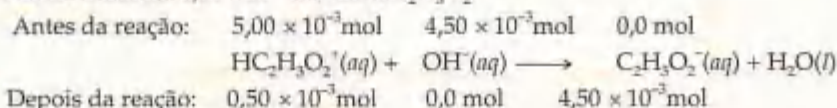
Planejamento: primeiro devemos determinar as quantidades de matéria de ácido fraco e base forte que foram combinados. Isso nos dirá quanto da base conjugada do ácido fraco foi produzida, e podemos achar o pH usando a expressão da constante de equilíbrio.

Resolução: *cálculos estequiométricos:* o produto do volume pela concentração de cada solução fornece a quantidade de matéria de cada reagente presente antes da neutralização:

$$(0{,}0450 \text{ L de solução})\left(\frac{0{,}100 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ L de solução}}\right) = 4{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol de NaOH}$$

$$(0{,}0500 \text{ L de solução})\left(\frac{0{,}100 \text{ mol de } HC_2H_3O_2}{1 \text{ L de solução}}\right) = 5{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol de } HC_2H_3O_2$$

$4{,}50 \times 10^{-3}$ mol de NaOH consome $4{,}50 \times 10^{-3}$ mol de $HC_2H_3O_2$:

Antes da reação:	$5{,}00 \times 10^{-3}$ mol	$4{,}50 \times 10^{-3}$ mol		0,0 mol
	$HC_2H_3O_2^{+}(aq)$ +	$OH^{-}(aq)$	$\longrightarrow$	$C_2H_3O_2^{-}(aq) + H_2O(l)$
Depois da reação:	$0{,}50 \times 10^{-3}$ mol	0,0 mol		$4{,}50 \times 10^{-3}$ mol

O volume total da solução é:

$$45{,}0 \text{ mL} + 50{,}0 \text{ mL} = 95{,}0 \text{ mL} = 0{,}0950 \text{ L}$$

As concentrações em quantidade de matéria de $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$ após a reação são, portanto,

$$[HC_2H_3O_2] = \frac{0{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}0950 \text{ L}} = 0{,}0053 \text{ mol/L}$$

$$[C_2H_3O_2^-] = \frac{4{,}50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}0950 \text{ L}} = 0{,}0474 \text{ mol/L}$$

Cálculos de equilíbrio: o equilíbrio entre $HC_2H_3O_2$ e $C_2H_3O_2^-$ deve obedecer à expressão da constante de equilíbrio para $HC_2H_3O_2$:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Resolvendo para $[H^+]$, obtemos:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = (1{,}8 \times 10^{-5}) \times \left(\frac{0{,}0053}{0{,}0474}\right) = 2{,}0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log(2{,}0 \times 10^{-6}) = 5{,}70$$

Comentário: poderíamos ter igualmente achado o pH usando a equação de Henderson–Hasselbalch.

PRATIQUE

(a) Calcule o pH na solução formada pela adição de 10,0 mL de 0,050 mol/L de NaOH a 40,0 mL de 0,0250 mol/L de ácido benzóico ($HC_7H_5O_2$, $K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$). **(b)** Calcule o pH na solução formada pela adição de 10,0 mL de 0,100 mol/L de HCl a 20,0 mL de 0,100 mol/L de NH_3.

Respostas: **(a)** 4,20; **(b)** 9,26.

COMO FAZER 17.8

Calcule o pH no ponto de equivalência na titulação de 50,0 mL de 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$ com 0,100 mol/L de NaOH.

Solução

Análise: pede-se determinar o pH no ponto de equivalência da titulação de um ácido fraco com uma base forte. Como a neutralização de um ácido fraco produz a base conjugada correspondente, esperamos que o pH seja básico no ponto de equivalência.

Planejamento: devemos primeiro determinar qual a quantidade de matéria de ácido acético que existe inicialmente. Isso nos dirá qual a quantidade de matéria de íon acetato que existirá na solução no ponto de equivalência. Devemos, depois, determinar o volume final da solução resultante e a concentração de íon acetato. A partir desse ponto isso é simplesmente um problema de equilíbrio de base fraca como os da Seção 16.7.

Resolução: a solução de ácido acético contém $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol de $HC_2H_3O_2$. Conseqüentemente, $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol de $C_2H_3O_2^-$ é formado. O volume dessa solução de sal é a soma dos volumes do ácido e da base, 50,0 mL + 50,0 mL = 100,0 mL = 0,1000 L. Portanto, a concentração de $C_2H_3O_2^-$ é:

$$[C_2H_3O_2^-] = \frac{5,00 \times 10^{-3}\,mol}{0,1000\,L} = 0,0500\ mol/L$$

O íon $C_2H_3O_2^-$ é uma base fraca.

$$C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HC_2H_3O_2(aq) + OH^-(aq)$$

K_b para $C_2H_3O_2^-$ pode ser calculado a partir do valor de K_a de seu ácido conjugado, $K_b = K_w/K_a = (1,0 \times 10^{-14})/(1,8 \times 10^{-5}) = 5,6 \times 10^{-10}$. Usando a expressão de K_b, temos:

$$K_b = \frac{[HC_2H_3O_2^-][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{(x)(x)}{0,0500 - x} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Fazendo a aproximação de que $0,0500 - x \simeq 0,0500$ e resolvendo para x, temos $x = [OH^-] = 5,3 \times 10^{-6}$ mol/L, que fornece um pOH = 5,28 e um pH = 8,72.

PRATIQUE

Calcule o pH no ponto de equivalência quando **(a)** 40,0 mL de ácido benzóico ($HC_7H_5O_2$, $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$) for titulado com 0,050 mol/L de NaOH; **(b)** 40,0 mL de 0,100 mol/L de NH_3 for titulado com 0,100 mol/L de HCl.

Respostas: **(a)** 8,21; **(b)** 5,28

As curvas de titulação de pH das titulações de ácido fraco–base forte diferem daquelas para ácido forte–base forte de três maneiras notáveis:

1. A solução de ácido fraco tem um pH inicial maior que a solução de um ácido forte na mesma concentração.
2. A variação de pH na parte de crescimento mais rápido da curva próxima ao ponto de equivalência é menor para o ácido fraco do que para o ácido forte.
3. O pH no ponto de equivalência está acima de 7,00 para a titulação ácido fraco–base forte.

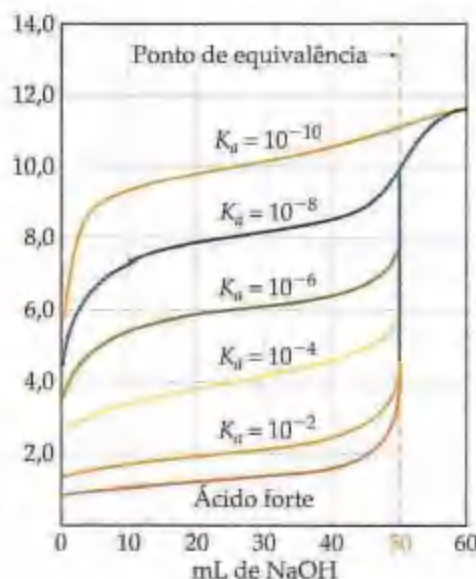



Figura 17.11 Influência da força ácida na forma da curva para a titulação com NaOH. Cada curva representa a titulação de 50,0 mL de 0,10 mol/L de ácido com 0,10 mol/L de NaOH.

Para ilustrar ainda mais essas diferenças, considere a família de curvas de titulação mostradas na Figura 17.11. Como esperado, o pH inicial das soluções de ácidos fracos é sempre maior que o pH das soluções de ácido forte de mesma concentração. Observe também que a variação de pH próximo ao ponto de equivalência torna-se menos marcante à medida que o ácido torna-se mais fraco (isto é, K_a torna-se menor). Finalmente, o pH no ponto de equivalência aumenta uniformemente à proporção que K_a diminui.

Como a variação de pH próximo ao ponto de equivalência torna-se menor à medida que K_a diminui, a escolha do indicador para uma titulação ácido fraco–base forte é mais crítica do que para uma titulação de ácido forte–base forte. Quando 0,100 mol/L de $HC_2H_3O_2$ ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) é titulado com 0,100 mol/L de NaOH, por exemplo, como mostrado na Figura 17.9, o pH aumenta rapidamente apenas na faixa de pH entre aproximadamente 7 e 10. A fenolftaleína é, por isso, um indicador ideal porque muda de cor entre pH = 8,3 e 10,0, próximo ao pH do ponto de equivalência. Entretanto, o vermelho de metila é uma escolha ruim porque sua mudança de cor ocorre entre 4,2 e 6,0, que começa bem antes de o ponto de equivalência ser atingido.

A titulação de uma base fraca (como 0,100 mol/L de NH_3) com uma solução de ácido forte (como 0,100 mol/L de HCl) leva à curva de titulação mostrada na Figura 17.12. Nesse exemplo específico o ponto de equivalência ocorre com pH = 5,28. Assim, o vermelho de metila seria um indicador ideal, mas a fenolftaleína seria uma escolha ruim.

Titulações de ácidos polipróticos

Quando ácidos fracos contêm mais de um átomo de H ionizável, como no ácido fosforoso (H_3PO_3), a reação com OH^- ocorre em uma série de etapas. A neutralização do H_3PO_3 prossegue em dois estágios. ("Como fazer especial" do Capítulo 16)

$$H_3PO_3(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2PO_3^-(aq) + H_2O(l) \qquad [17.13]$$

$$H_2PO_3^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HPO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \qquad [17.14]$$

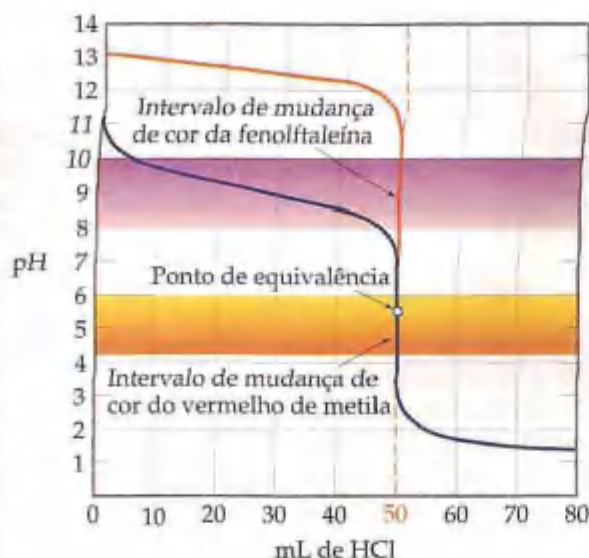



Figura 17.12 A linha pontilhada mostra o pH *versus* o volume de HCl adicionado na titulação de 50,0 mL de 0,10 mol/L de amônia com 0,10 mol/L de HCl. O segmento de linha vermelha mostra o gráfico de pH *versus* o ácido adicionado para a titulação de 0,10 mol/L de NaOH.

Quando as etapas de neutralização de um ácido poliprótico ou base polibásica estão suficientemente separadas, a substância exibe uma curva de titulação com pontos de equivalência múltiplos. A Figura 17.13 mostra os dois pontos de equivalência distintos na curva de titulação para o sistema H_3PO_3–$H_2PO_3^-$–HPO_3^{2-}.

17.4 Equilíbrios de solubilidade

Os equilíbrios que consideramos até aqui neste capítulo envolvem ácidos e bases. Além disso, eles têm sido homogêneos, isto é, todas as espécies têm estado na mesma fase. No restante do capítulo consideraremos os equilíbrios envolvidos na dissolução ou precipitação dos compostos iônicos. Essas reações são heterogêneas.

A dissolução e a precipitação de compostos são fenômenos que ocorrem tanto em nós como ao nosso redor. O esmalte dos dentes dissolve-se em soluções ácidas, por exemplo, provocando as cáries dentárias. A precipitação de determinados sais nos rins produz pedras nos rins. A água da terra contém sais dissolvidos, à medida que a água passa sobre e pelo subsolo. A precipitação de $CaCO_3$ da água do subsolo é responsável pela formação de estalactites e estalagmites dentro das grutas de calcário.

Na abordagem anterior sobre reações de precipitação consideramos algumas regras gerais para determinar a solubilidade de sais comuns em água. ∞ (Seção 4.2) Essas regras nos dão a noção qualitativa de se um composto terá solubilidade baixa ou alta em água. Pela consideração dos equilíbrios de solubilidade, em contraste, podemos fazer suposições quantitativas sobre quanto de certo composto se dissolverá. Podemos também usar esses equilíbrios para analisar os fatores que afetam a solubilidade.

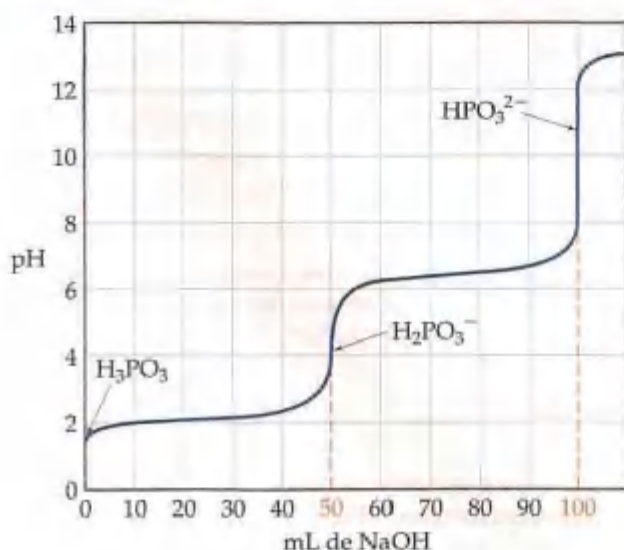



Figura 17.13 Curva de titulação para a reação de 50,0 mL de 0,10 mol/L de H_3PO_3 com 0,10 mol/L de NaOH.

A constante do produto de solubilidade, K_{ps}

Lembre-se de que uma *solução saturada* é aquela que está em contato com o soluto não dissolvido. ═ (Seção 13.2) Considere, por exemplo, uma solução aquosa saturada de $BaSO_4$ que está em contato com o sólido $BaSO_4$. Como o sólido é um composto iônico, ele é um eletrólito forte e produz íons $Ba^{2+}(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$ ao se dissolver. O seguinte equilíbrio é rapidamente estabelecido entre o sólido não dissolvido e os íons hidratados em solução:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad [17.15]$$

Como com qualquer equilíbrio, a extensão na qual essa reação de dissolução ocorre é expressa pela ordem de grandeza de sua constante de equilíbrio. Em virtude de essa equação de equilíbrio descrever a dissolução de um sólido, a constante de equilíbrio que indica quão solúvel o sólido é em água é chamada **constante do produto de solubilidade** (ou simplesmente **produto de solubilidade**). É representada por K_{ps}, onde *ps* significa produto de solubilidade. A expressão da constante de equilíbrio para esse processo é escrita de acordo com as mesmas regras que se aplicam para qualquer expressão da constante de equilíbrio, isto é, a concentração dos termos nos produtos são multiplicadas juntas, cada uma elevada à potência de seu coeficiente estequiométrico na equação química balanceada; estas são divididas pela concentração dos termos nos reagentes multiplicados juntos, e cada um elevado à potência de seus coeficientes estequiométricos. Entretanto, os sólidos, os líquidos e os solventes não aparecem nas expressões da constante de equilíbrio para equilíbrios heterogêneos ═ (Seção 15.3), de forma que *o solubilidade do produto é igual ao produto da concentração dos íons envolvidos no equilíbrio, cada um elevado à potência de seu coeficiente na equação de equilíbrio*. Portanto, a expressão do produto de solubilidade para o equilíbrio expresso na Equação 17.15 é:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \quad [17.16]$$

Ainda que $[BaSO_4]$ seja excluída da expressão da constante de equilíbrio, um pouco de $BaSO_4(s)$ não dissolvido deve estar presente para que o sistema esteja em equilíbrio.

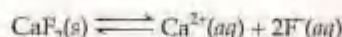
Em geral, a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) é a constante de equilíbrio para o equilíbrio que existe entre um soluto sólido iônico e seus íons em uma solução aquosa saturada. Os valores de K_{ps} a 25 °C para muitos sólidos iônicos estão tabelados no Apêndice D. O valor de K_{ps} para $BaSO_4$ é $1{,}1 \times 10^{-10}$, um número muito pequeno, indicando que apenas uma diminuta quantidade do sólido se dissolverá em água.

COMO FAZER 17.9

Escreva a expressão para a constante do produto de solubilidade para CaF_2 e procure o valor correspondente de K_{ps} no Apêndice D.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se escrever a expressão da constante de equilíbrio para o processo pelo qual CaF_2 dissolve-se em água. Aplicamos as mesmas regras para escrever qualquer expressão da constante de equilíbrio, tendo certeza de excluir o reagente sólido da expressão. Supomos que o composto se dissocia completamente em seus íons constituintes.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

Resolução: seguindo a regra em itálico descrita antes da Equação 17.16, a expressão para K_{ps} é:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

No Apêndice D vemos que K_{ps} tem valor de $3{,}9 \times 10^{-11}$.

PRATIQUE

Dê as expressões da constante do produto de solubilidade e os valores das constantes do produto de solubilidade (a partir do Apêndice D) para os seguintes compostos: **(a)** carbonato de bário; **(b)** sulfato de prata.

Respostas: **(a)** $K_{ps} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 5{,}0 \times 10^{-9}$; **(b)** $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] = 1{,}5 \times 10^{-5}$.

Solubilidade e K_{ps}

É importante distinguir cuidadosamente solubilidade e constante do produto de solubilidade. A solubilidade de uma substância é a quantidade que se dissolve para formar uma solução saturada. ═ (Seção 13.2) A solubi-

...dade geralmente é expressa em gramas de soluto por litro de solução (g/L). A solubilidade molar é a quantidade de matéria de soluto que se dissolve formando um litro de solução saturada de soluto (mol/L). A constante do produto de solubilidade (K_{ps}) é a constante de equilíbrio para o equilíbrio entre um sólido iônico e sua solução saturada.

A solubilidade de uma substância pode variar consideravelmente à medida que as concentrações dos outros solutos variam. A solubilidade de $Mg(OH)_2$, por exemplo, depende sobretudo do pH. A solubilidade também é afetada pelas concentrações de outros íons em solução, especialmente Mg^{2+}. Em contraste, a constante do produto de solubilidade, K_{ps}, tem apenas um único valor para certo soluto a uma temperatura específica.[1]

Em princípio é possível usar o valor de K_{ps} de um sal para calcular a solubilidade sob uma variedade de condições. Na prática, deve-se tomar muito cuidado ao fazê-lo pelas razões indicadas no quadro "Um olhar mais de perto" sobre as limitações dos produtos de solubilidade na Seção 17.5. A concordância entre a solubilidade medida e a calculada a partir de K_{ps} geralmente é melhor para sais cujos íons têm cargas baixas (1+ e 1–) e não se hidrolisam. A Figura 17.14 resume as relações entre as várias expressões de solubilidade e K_{ps}.

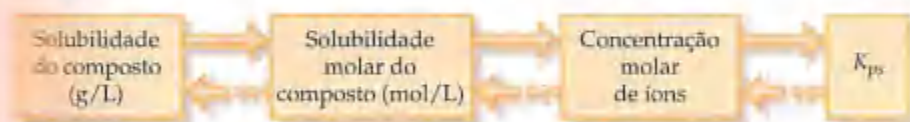



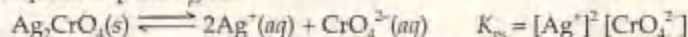
Figura 17.14 Esboço das etapas envolvidas na interconversão de solubilidade e K_{ps}.

COMO FAZER 17.10

O cromato de prata sólido é adicionado à água pura a 25 °C. Parte do sólido permanece não dissolvido no fundo do frasco. A mistura é agitada por vários dias para se ter certeza de que o equilíbrio entre $Ag_2CrO_4(s)$ não dissolvido e a solução foi atingido. A análise da solução em equilíbrio mostra que a concentração de seu íon prata é $1{,}3 \times 10^{-4}$ mol/L. Supondo que Ag_2CrO_4 dissocia-se completamente em água e que não existem outros equilíbrios importantes envolvendo os íons Ag^+ ou CrO_4^{2-} em solução, calcule o K_{ps} para esse composto.

Solução

Análise: foi nos dada a concentração no equilíbrio do íon prata em uma solução saturada de cromato de prata. A partir disso, pede-se determinar o valor da constante do produto de solubilidade para a dissolução de cromato de prata. A equação do equilíbrio e a expressão para K_{ps} são:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Planejamento: sabemos que, no equilíbrio, $[Ag^+] = 1{,}3 \times 10^{-4}$ mol/L. Todos os íons Ag^+ e CrO_4^{2-} em solução são provenientes de Ag_2CrO_4 que se dissolve. A partir da fórmula química do cromato de prata, sabemos que devem existir 2 íons Ag^+ em solução para cada íon CrO_4^{2-} em solução. Conseqüentemente, a concentração de CrO_4^{2-} é a metade da concentração de Ag^+.

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{1{,}3 \times 10^{-4}\ \text{mol de Ag}^+}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol de CrO}_4^{-2}}{2\ \text{mol de Ag}^+}\right) = 6{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

Resolução: podemos agora calcular o valor de K_{ps}.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1{,}3 \times 10^{-4})^2(6{,}5 \times 10^{-5}) = 1{,}1 \times 10^{-12}$$

Esse valor está de acordo com o dado no Apêndice D, $1{,}2 \times 10^{-12}$.

PRATIQUE

Uma solução saturada de $Mg(OH)_2$ em contato com o sólido não dissolvido é preparada a 25 °C. Encontra-se que o pH da solução é 10,17. Supondo que $Mg(OH)_2$ dissocia-se completamente em água e que não existem outros equilíbrios simultâneos envolvendo os íons Mg^{2+} ou OH^- na solução, calcule K_{ps} para esse composto.

Resposta: $1{,}6 \times 10^{-12}$

---

[1] Isso é estritamente verdadeiro apenas para soluções muito diluídas. Os valores das constantes de equilíbrio são, de certa forma, alterados quando a concentração total de substâncias iônicas em água aumenta. Entretanto, ignoraremos esses efeitos, que são levados em consideração apenas para trabalhos que necessitam de excepcional exatidão.

COMO FAZER 17.11

K_{ps} para CaF_2 é $3{,}9 \times 10^{-11}$ a 25 °C. Supondo que CaF_2 dissocie-se completamente ao se dissolver e que não existam outros equilíbrios importantes afetando as solubilidades, calcule a solubilidade de CaF_2 em gramas por litro.

Solução

Análise: foi nos dado K_{ps} para CaF_2; pede-se determinar a solubilidade. Recorde-se que a *solubilidade* de uma substância é a quantidade que pode se dissolver no solvente, enquanto a *constante do produto de solubilidade*, K_{ps}, é uma constante de equilíbrio.

Planejamento: podemos abordar esse problema usando as técnicas-padrão para resolver problemas de equilíbrio. Suponha inicialmente que nenhum sal tenha sido dissolvido; deixe que x mols/litro de CaF_2 dissocie-se completamente quando o equilíbrio for atingido.

	$CaF_2(aq)$ $\rightleftharpoons$	$Ca^{2+}(aq)$ +	$2F^-(aq)$
Inicial	–	0	0
Variação	–	$+x$ mol/L	$+2x$ mol/L
Equilíbrio	–	x mol/L	$2x$ mol/L

A estequiometria do equilíbrio determina que $2x$ mols/litro de F^- são produzidos por cada x mols/litro de CaF_2 que se dissolve.

Resolução: agora usamos a expressão de K_{ps} e substituímos as concentrações no equilíbrio para achar o valor de x:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3 = 3{,}9 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3{,}9 \times 10^{-11}}{4}} = 2{,}1 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

(Lembre-se de que $\sqrt[3]{y} = y^{1/3}$; para calcular a raiz cúbica de um número você pode usar a função y^x em sua calculadora, com $x = \frac{1}{3}$.) Assim, a solubilidade molar de CaF_2 é $2{,}1 \times 10^{-4}$ mol/L. A massa de CaF_2 que se dissolve em água para formar um litro de solução é:

$$\left(\frac{2{,}1 \times 10^{-14}\ \text{mol de } CaF_2}{1\ \text{L de solução}}\right)\left(\frac{7{,}81\ \text{g de } CaF_2}{1\ \text{mol de } CaF_2}\right) = 1{,}6 \times 10^{-2}\ \text{g de } CaF_2\text{/L de solução}$$

Comentário: como F^- é o ânion de um ácido fraco, poderíamos esperar que a hidrólise do íon afetasse a solubilidade de CaF_2. Entretanto, a basicidade do F^- é tão pequena ($K_b = 1{,}5 \times 10^{-11}$) que a hidrólise ocorre apenas em uma ligeira extensão e não influencia significativamente a solubilidade. O valor tabelado é 0,017 g/L a 25 °C, em boa concordância com nossos cálculos.

PRATIQUE

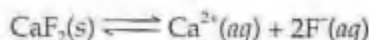
K_{ps} para LaF_3 é $2{,}0 \times 10^{-19}$. Qual é a solubilidade de LaF_3 em água em mols por litro?
Resposta: $9{,}28 \times 10^{-6}$ mol/L

17.5 Fatores que afetam a solubilidade

A solubilidade de uma substância é afetada não apenas pela temperatura, mas também pela presença de outros solutos. A presença de um ácido, por exemplo, pode ter importante influência na solubilidade de certa substância. Na Seção 17.4 consideramos a dissolução de um composto iônico em água pura. Nesta seção examinaremos três fatores que afetam a solubilidade de compostos iônicos: a presença de íons comuns, o pH da solução e a presença de agentes complexantes. Veremos também o fenômeno do anfoterismo, que está relacionado com os efeitos tanto do pH quanto dos agentes complexantes.

Efeito do íon comum

A presença de $Ca^{2+}(aq)$ ou $F^-(aq)$ em uma solução reduz a solubilidade de CaF_2, deslocando o equilíbrio de solubilidade de CaF_2 para a esquerda.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

A adição de Ca^{2+} ou F^- desloca o equilíbrio, diminuindo a solubilidade

Essa redução na solubilidade é outra aplicação do efeito do íon comum. (Seção 17.1) Em geral, *a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel é diminuída pela presença de um segundo soluto que fornece um íon comum.* A Figura 17.15 mostra como a solubilidade de CaF_2 diminui à medida que NaF é adicionado à solução. Em "Como fazer 17.12" é mostrado como K_{ps} pode ser usado para calcular a solubilidade de um sal ligeiramente solúvel na presença de um íon comum.

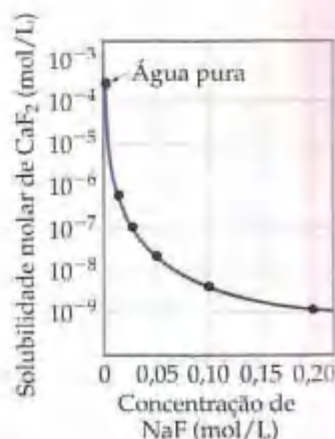



Figura 17.15 O efeito da concentração de NaF na solubilidade de CaF_2 demonstra o efeito do íon comum. Observe que a solubilidade de CaF_2 está em uma escala logarítmica.

Um olhar mais de perto Limitações dos produtos de solubilidade

As concentrações de íons calculadas a partir de K_{ps} algumas vezes desviam apreciavelmente das encontradas experimentalmente. Em parte, esses desvios devem-se às interações eletrostáticas entre os íons na solução, que podem levar ao emparelhamento de íons. (Veja o quadro "Um olhar mais de perto" nas propriedades coligativas das soluções de eletrólitos na Seção 13.5.) Essas interações aumentam em ordem de grandeza à medida que tanto as concentrações dos íons quanto suas cargas aumentam. A solubilidade calculada a partir de K_{ps} tende a ser mais baixa a menos que ela seja corrigida para responder por essas interações entre os íons. Os químicos têm desenvolvido procedimentos para corrigir esses efeitos de 'força iônica' ou 'atividade iônica'; tais procedimentos são examinados em disciplinas de química mais avançadas. Como um exemplo do efeito dessas interações interiônicas, considere $CaCO_3$ (calcita) cujo produto de solubilidade, $K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9}$, fornece solubilidade calculada de $6{,}7 \times 10^{-5}$ mol/L. Entretanto, o valor tabelado é duas vezes maior ($1{,}4 \times 10^{-4}$ mol/L), logo devem existir um ou mais fatores adicionais envolvidos.

Outra fonte comum de erro no cálculo das concentrações de íons a partir do K_{ps} é ignorar o equilíbrio que ocorre simultaneamente na solução. É também possível, por exemplo, que os equilíbrios ácido–base ou de íons complexos ocorram simultaneamente com os equilíbrios de solubilidade. Em particular, tanto os ânions básicos quanto os cátions com altas razões carga/tamanho sofrem reações de hidrólise que podem aumentar consideravelmente as solubilidades dos sais. Por exemplo, $CaCO_3$ contém o íon básico carbonato ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-4}$), que hidrolisa em água: $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$. Se considerarmos tanto o efeito das interações interiônicas na solução quanto o efeito dos equilíbrios de solubilidade e de hidrólise simultâneos, calculamos uma solubilidade de $1{,}4 \times 10^{-4}$ mol/L, de acordo com o valor medido.

Finalmente, em geral supomos que os compostos iônicos dissociam-se completamente em seus íons componentes quando eles se dissolvem. Essa suposição nem sempre é válida. Quando MgF_2 se dissolve, por exemplo, produz não apenas íons Mg^{2+} e F^-, mas também íons MgF^+ em solução. Portanto, vemos que calcular a solubilidade usando K_{ps} pode ser mais complicado do que parece a princípio e requer considerável conhecimento de equilíbrios que ocorrem em solução.

COMO FAZER 17.12

Calcule a solubilidade molar de CaF_2 a 25 °C em uma solução que é: **(a)** 0,010 mol/L em $Ca(NO_3)_2$; **(b)** 0,010 mol/L em NaF.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se determinar a solubilidade de CaF_2 na presença de dois eletrólitos fortes diferentes, cada um dos quais contém um íon comum ao CaF_2. Como em "Como fazer 17.11", o produto de solubilidade a 25 °C é

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3{,}9 \times 10^{-11}$$

O valor de K_{ps} não varia pela presença de solutos adicionais. Entretanto, por causa do efeito do íon comum, a solubilidade do sal diminuirá na presença de íons comuns.

(a) Podemos usar novamente as técnicas-padrão de equilíbrio. Entretanto, nessa instância, a concentração inicial de Ca^{2+} é 0,010 mol/L devido a $Ca(NO_3)_2$ dissolvido:

	$CaF_2(aq)$	$\rightleftharpoons$ $Ca^{2+}(aq)$	+ $2F^-(aq)$
Inicial	–	0,010 mol/L	0
Variação	–	$+x$ mol/L	$+2x$ mol/L
Equilíbrio	–	$(0,010 + x)$ mol/L	$2x$ mol/L

Resolução: substituindo na expressão do produto de solubilidade, obtemos:

$$K_{ps} = 3,9 \times 10^{-11} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (0,010 + x)(2x)^2$$

Esse seria um problema cuja solução exata seria trabalhosa, mas felizmente é possível simplificar bastante a matéria. Mesmo sem o efeito do íon comum, a solubilidade de CaF_2 é muito pequena. Supondo que a concentração de 0,010 mol/L de Ca^{2+} proveniente de $Ca(NO_3)_2$ seja muito maior que a pequena concentração adicional resultante da solubilidade de CaF_2, isto é, x é pequeno comparado a 0,010 mol/L, e $0,010 + x \simeq 0,010$. Temos, então,

$$3,9 \times 10^{-11} = (0,010)(2x)^2$$

$$x^2 = \frac{3,9 \times 10^{-11}}{4(0,010)} = 9,8 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{9,8 \times 10^{-10}} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

O valor muito pequeno de x valida a suposição de simplificação que fizemos. O cálculo indica que $3,1 \times 10^{-5}$ mol de CaF_2 sólido dissolve-se por litro de solução de 0,010 mol/L de $Ca(NO_3)_2$.

(b) Nesse caso o íon comum é F^-. No equilíbrio temos:

$$[Ca^{2+}] = x \text{ e } [F^-] = 0,010 + 2x$$

Supondo que $2x$ seja pequeno em relação a 0,010 mol/L (isto é, $0,010 + 2x \approx 0,010$), temos:

$$3,9 \times 10^{-11} = x(0,010)^2$$

$$x = \frac{3,9 \times 10^{-11}}{(0,010)^2} = 3,9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Portanto, $3,9 \times 10^{-7}$ mol de CaF_2 sólido deverá se dissolver por litro de solução de 0,010 mol/L de NaF.

Comentário: se você comparar os resultados dos itens (a) e (b), verá que apesar de tanto Ca^{2+} quanto F^- reduzirem a solubilidade de CaF_2, seus efeitos não são os mesmos. O efeito de F^- é mais pronunciado que o de Ca^{2+} porque $[F^-]$ aparece elevado ao quadrado na expressão de K_{ps} para CaF_2, enquanto $[Ca^{2+}]$ aparece elevado à primeira potência.

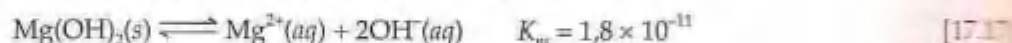
PRATIQUE

O valor de K_{ps} para o hidróxido de manganês(II), $Mn(OH)_2$, é $1,6 \times 10^{-13}$. Calcule a solubilidade molar do $Mn(OH)_2$ em uma solução que contenha 0,020 mol/L de NaOH.

Resposta: $4,0 \times 10^{-10}$ mol/L

Solubilidade e pH

A solubilidade de qualquer substância cujo ânion seja mais básico será afetada em alguma extensão pelo pH da solução. Considere $Mg(OH)_2$, por exemplo, para o qual o equilíbrio de solubilidade é:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{ps} = 1,8 \times 10^{-11} \qquad [17.17]$$

Uma solução saturada de $Mg(OH)_2$ tem um pH calculado de 10,52 e contém $[Mg^{2+}] = 1,7 \times 10^{-4}$ mol/L. Agora suponha que $Mg(OH)_2$ sólido esteja em equilíbrio com uma solução tamponada a um pH mais ácido de 9,0. O pOH, conseqüentemente, é 5,0, de forma que $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-5}$. Inserindo esse valor para $[OH^-]$ na expressão do produto de solubilidade, temos:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}](1,0 \times 10^{-5})^2 = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{1,8 \times 10^{-11}}{(1,0 \times 10^{-5})^2} = 0,18 \text{ mol/L}$$

FILME
Dissolução de $Mg(OH)_2$ por ácido, reações de precipitação

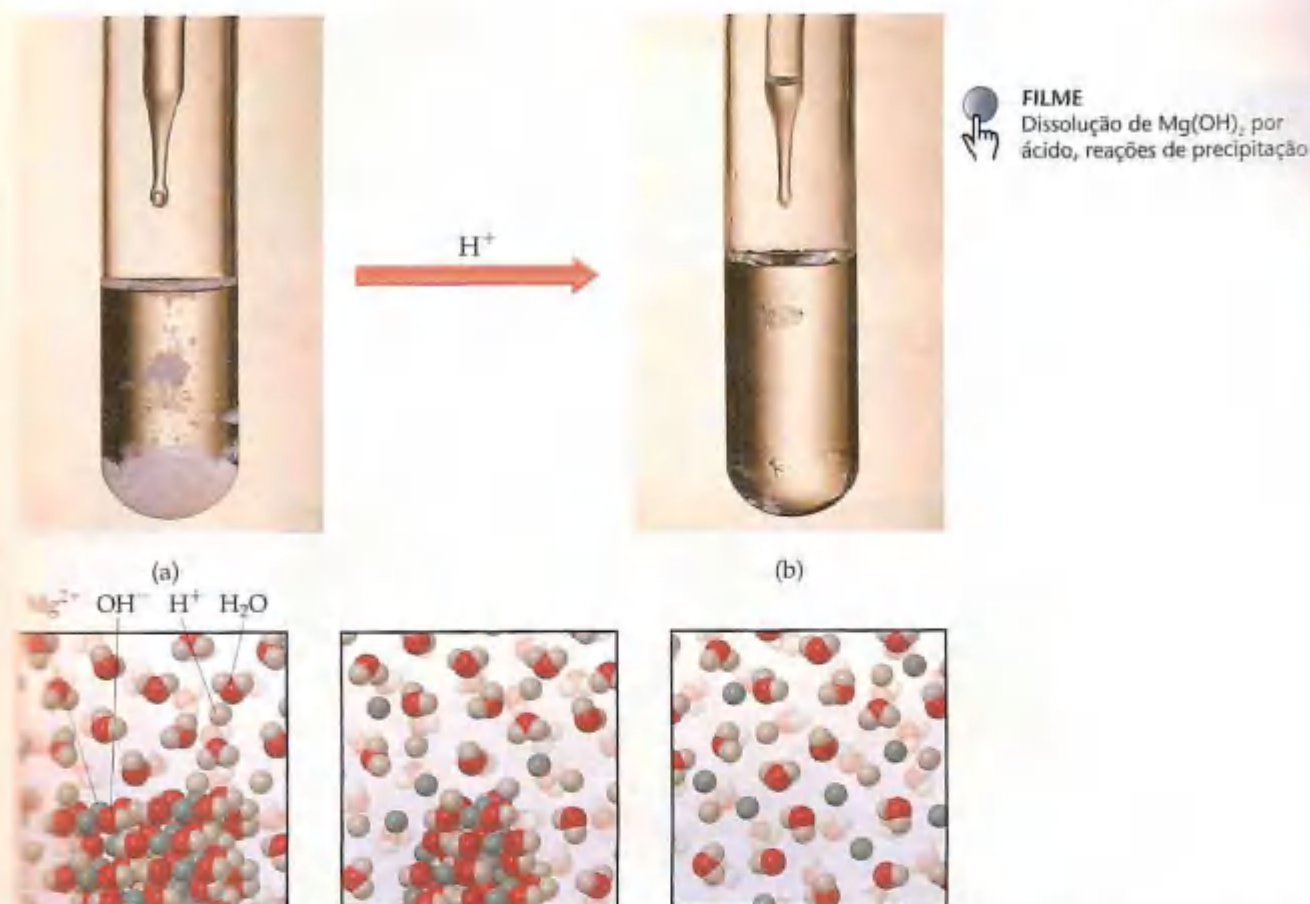
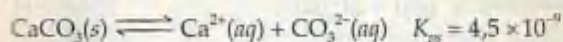



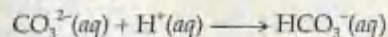
Figura 17.16 (a) Precipitado de $Mg(OH)_2(s)$. (b) Precipitado se dissolve com a adição de ácido. A arte molecular mostra a dissolução de $Mg(OH)_2$ pelos íons H^+. (Os ânions acompanhando o ácido foram omitidos para simplificar a figura.)

Assim, $Mg(OH)_2$ dissolve-se na solução até que $[Mg^{2+}] = 0{,}18$ mol/L. Fica claro que $Mg(OH)_2$ é bastante solúvel nessa solução. Se a concentração de OH^- fosse reduzida ainda mais, tornando a solução mais ácida, a concentração de Mg^{2+} teria de aumentar para manter a condição de equilíbrio. Portanto, uma amostra de $Mg(OH)_2$ se dissolverá completamente caso se adicione ácido suficiente (Figura 17.16).

A química e a vida Buracos de escoamento de água

A causa principal dos buracos de escoamento de água é a dissolução do calcário, que é carbonato de cálcio, pela água do subsolo. Apesar de $CaCO_3$ ter uma constante de produto de solubilidade relativamente baixa, ele é bastante solúvel na presença de ácido.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9}$$

A água da chuva é naturalmente ácida, com um pH na faixa de 5 a 6, podendo tornar-se ainda mais ácida quando em contato com matéria orgânica em decomposição. Uma vez que o íon carbonato é a base conjugada do ácido fraco, o íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-) combina-se rapidamente com o íon hidrogênio.

$$CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow HCO_3^-(aq)$$

O consumo de íon carbonato desloca o equilíbrio de dissolução para a direita, aumentando assim a solubilidade de $CaCO_3$. Isso pode ter conseqüências profundas nas áreas onde o terreno consiste em leitos rochosos de carbonato de cálcio poroso coberto por uma camada relativamente fina de argila e/ou solo arável. À proporção que a água ácida infiltra-se e gradualmente dissolve o calcário, ela cria lacunas no subsolo. Um buraco de escoamento de água resulta quando o solo acima não pode mais ser suportado pelas camadas rochosas e cai dentro da cavidade do subsolo (Figura 17.17(a)). Os buracos de escoamento são uma variedade de aspecto geológico conhecida como topografia de *karst*. Outras topografias de karst, também causadas pela dissolução das camadas rochosas pela água do subsolo, incluem cavernas e rios no subsolo. A formação repentina de um grande buraco de escoamento pode apresentar sérios riscos à vida e à propriedade (Figura 1.17(b)). A existência de buracos de escoamento profundos também aumenta o risco de contaminação dos lençóis freáticos.

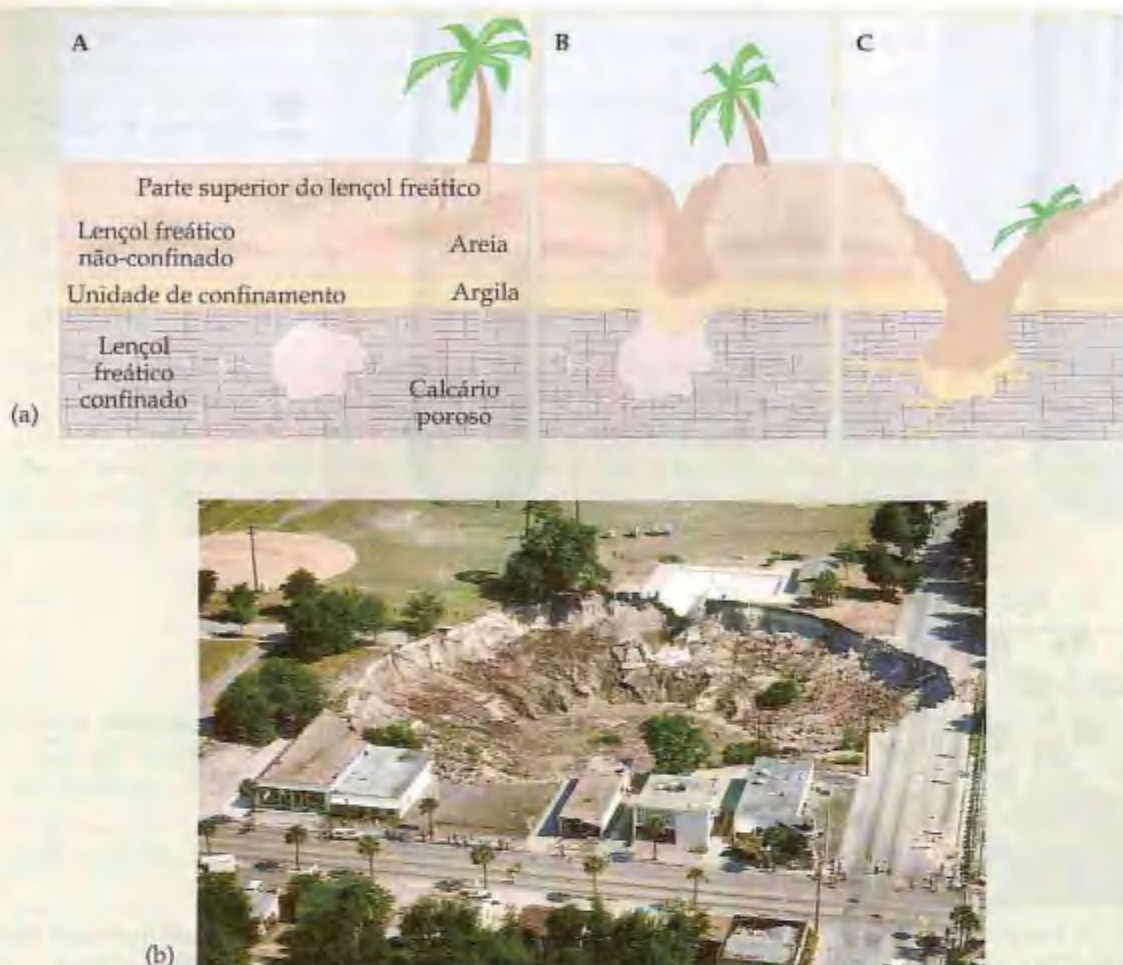



Figura 17.17 (a) Queda da camada superior do solo que se apóia sobre uma cavidade do subsolo provoca uma depressão chamada buraco de escoamento. (b) Grande buraco de escoamento de água.

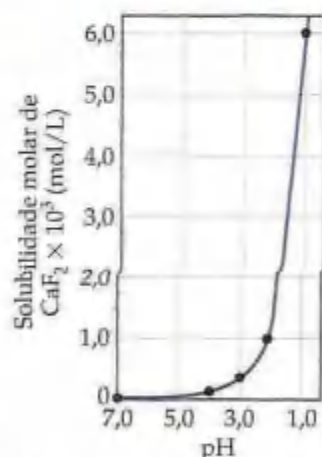



Figura 17.18 O efeito do pH na solubilidade de CaF_2. A escala de pH é dada com a acidez aumentado para a direita. Observe que a escala vertical foi multiplicada por 10^3.

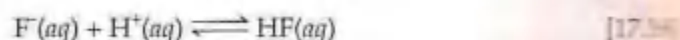
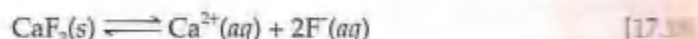
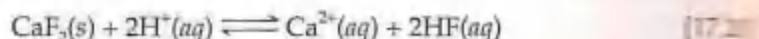
A solubilidade de quase todos os compostos iônicos é afetada quando a solução se torna suficientemente ácida ou básica. Os hidróxidos metálicos, como $Mg(OH)_2$, são exemplos de compostos contendo um íon fortemente básico, o íon hidróxido.

Como temos visto, a solubilidade de $Mg(OH)_2$ aumenta enormemente à medida que a acidez da solução aumenta. A solubilidade de CaF_2 aumenta conforme a solução torna-se mais ácida, também, porque o íon F^- é uma base fraca; *é a base conjugada de um ácido fraco HF. Como resultado, o equilíbrio de solubilidade* de CaF_2 é deslocado para a direita à proporção que a concentração de íons F^- é reduzida pela protonação para formar HF. Portanto, o processo de dissolução pode ser entendido em termos de duas reações consecutivas.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \qquad [17.18]$$

$$F^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons HF(aq) \qquad [17.19]$$

A equação para o processo total é:

$$CaF_2(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HF(aq) \qquad [17.20]$$

A Figura 17.18 mostra como a solubilidade de CaF_2 varia com o pH.

Outros sais que contêm ânions mais básicos, como CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CN^- ou S^{2-}, comportam-se analogamente. Esses exemplos ilustram uma regra geral: *a solubilidade de sais ligeiramente solúveis contendo ânions básicos aumenta à medida que* $[H^+]$ *aumenta (à medida que o pH é diminuído)*. Quanto mais básicos

... mais a solubilidade é influenciada pelo pH. Os sais com ânions de basicidade desprezível (os ânions de ácidos fortes) não são afetados pelas variações de pH.

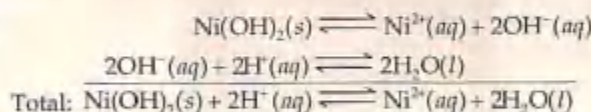
COMO FAZER 17.13

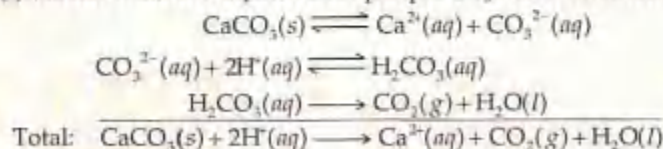
Quais das seguintes substâncias serão mais solúveis em solução ácida do que em solução básica: **(a)** $Ni(OH)_2(s)$; **(b)** $CaCO_3(s)$; **(c)** $BaF_2(s)$; **(d)** $AgCl(s)$?

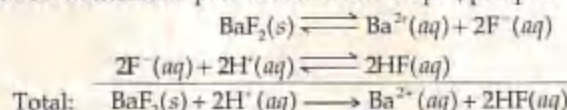
Solução

Análise e Planejamento: o problema relaciona quatro sais ligeiramente solúveis; pede-se determinar qual será mais solúvel a um pH mais baixo do que a um pH mais alto. Para isso, devemos determinar qual desses sais se dissocia para produzir um ânion básico que será consumido em uma extensão apreciável pelo íon H^+.

Resolução: **(a)** $Ni(OH)_2(s)$ será mais solúvel em soluções ácidas por causa da basicidade de OH^-; o íon H^+ reage com o OH^-, formando água.

$$Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$
$$2OH^-(aq) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$
$$\text{Total: } Ni(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

(b) Analogamente, $CaCO_3(s)$ dissolve-se em soluções ácidas porque CO_3^{2-} é um ânion básico.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$
$$CO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
$$H_2CO_3(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$
$$\text{Total: } CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

(c) A solubilidade de BaF_2 é também aumentada pelo abaixamento de pH, porque F^- é um ânion básico.

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$
$$2F^-(aq) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons 2HF(aq)$$
$$\text{Total: } BaF_2(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2HF(aq)$$

(d) A solubilidade de AgCl não é afetada pelas variações no pH porque Cl^- é o ânion de um ácido forte e, conseqüentemente, tem basicidade desprezível.

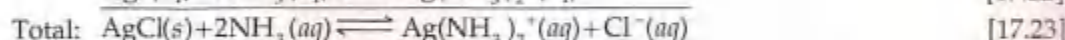
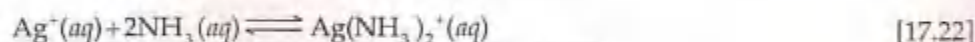
PRATIQUE

Escreva a equação iônica líquida para a reação dos seguintes compostos de cobre(II) com ácido: **(a)** CuS; **(b)** $Cu(N_3)_2$.

Respostas: **(a)** $CuS(s) + H^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + HS^-(aq)$;
(b) $Cu(N_3)_2(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2HN_3(aq)$.

Formação de íons complexos

Uma propriedade característica dos íons metálicos é a habilidade deles em agir como ácidos de Lewis, ou receptores de elétrons, mediante moléculas de água, que age como uma base de Lewis, ou doador de elétrons. (Seção 16.11) As outras bases de Lewis que não a água também podem interagir com os íons metálicos, especialmente com os íons de metais de transição. Tais interações podem afetar drasticamente a solubilidade de um sal metálico. O AgCl, por exemplo, que tem $K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$, se dissolverá na presença de amônia aquosa porque Ag^+ interage com a base de Lewis NH_3, como mostrado na Figura 17.19. Esse processo pode ser visto como a soma de duas reações, a dissolução de AgCl e a interação ácido–base de Lewis entre Ag^+ e NH_3.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [17.21]$$
$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \quad [17.22]$$
$$\text{Total: } AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [17.23]$$

A presença de NH_3 impulsiona a reação, a dissolução de AgCl, para a direita à medida que $Ag^+(aq)$ é consumido para formar $Ag(NH_3)_2^+$.

Para uma base de Lewis como NH_3 aumentar a solubilidade de um sal metálico, ela deve ser capaz de interagir mais fortemente com o íon metálico do que a água. NH_3 deve ser capaz de deslocar as moléculas de solvatação de H_2O (Seções 13.11 e 16.11) para que $Ag(NH_3)_2^+$ se forme:

$$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) \quad [17.24]$$

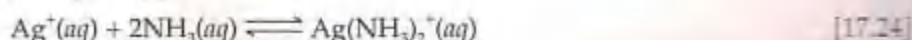
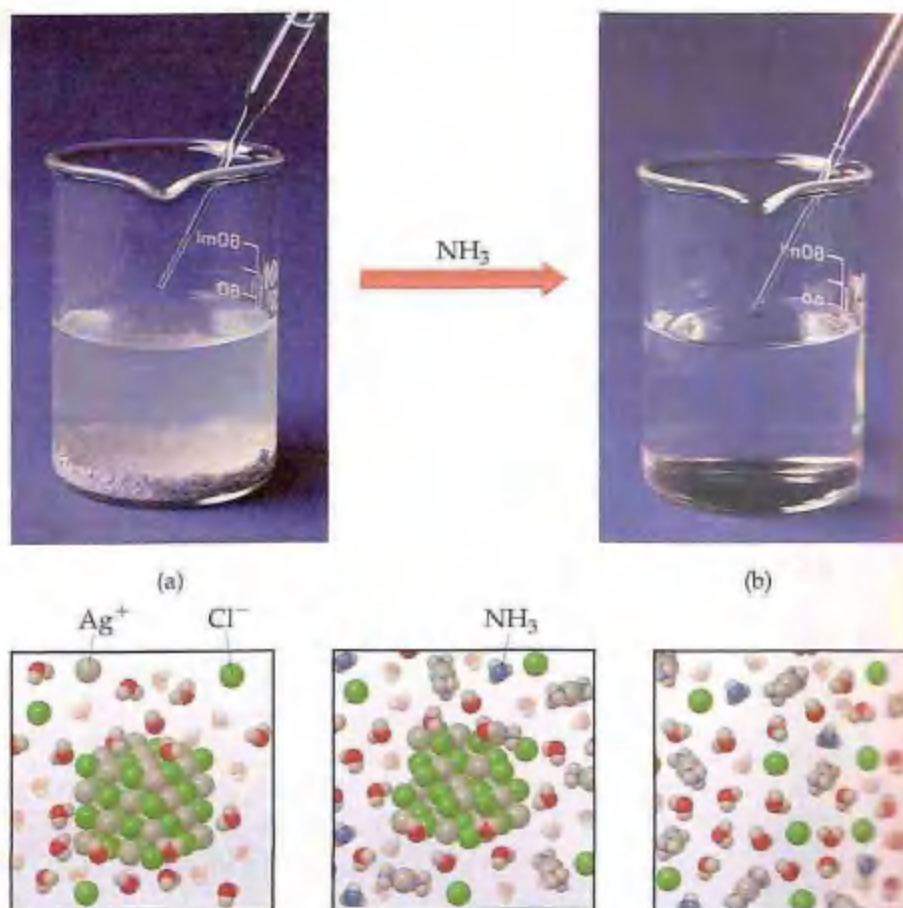



Figura 17.19 Uma solução saturada de AgCl em contato com AgCl sólido. Quando a amônia concentrada é adicionada, os íons Ag^+ são consumidos na formação do íon complexo $Ag(NH_3)_2^+$. A remoção dos íons Ag^+ da solução puxa o equilíbrio de dissolução para a direita, como mostrado na Equação 17.24, fazendo com que AgCl se dissolva. A adição de amônia suficiente resulta na completa dissolução de AgCl sólido. A arte molecular mostra AgCl sólido sendo dissolvido pela adição de NH_3.

Um agrupamento de um íon metálico e as bases de Lewis ligadas a ele, como $Ag(NH_3)_2^+$, é chamado **íon complexo**. A estabilidade de um íon complexo em solução aquosa pode ser julgada pelo tamanho da constante de equilíbrio para sua formação a partir do íon metálico hidratado. Por exemplo, a constante de equilíbrio para a formação de $Ag(NH_3)_2^+$ (Equação 17.24) é $1{,}7 \times 10^7$:

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}7 \times 10^7 \qquad [17.25]$$

A constante de equilíbrio para esse tipo de reação é chamada **constante de formação,** K_f. As constantes de formação para vários íons complexos estão relacionadas na Tabela 17.1.

TABELA 17.1 Constantes de formação para alguns íons complexos metálicos em água a 25 °C

Íon complexo	K_f	Equação em equilíbrio
$Ag(NH_3)_2^+$	$1{,}7 \times 10^7$	$Ag^+(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq)$
$Ag(CN)_2^-$	1×10^{21}	$Ag^+(aq) + 2CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq)$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2{,}9 \times 10^{13}$	$Ag^+(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq)$
$CdBr_4^{2-}$	5×10^3	$Cd^{2+}(aq) + 4Br^-(aq) \rightleftharpoons CdBr_4^{2-}(aq)$
$Cr(OH)_4^-$	8×10^{29}	$Cr^{3+}(aq) + 4OH^- \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-(aq)$
$Co(SCN)_4^{2-}$	1×10^3	$Co^{2+}(aq) + 4SCN^-(aq) \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-}(aq)$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	5×10^{12}	$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$
$Cu(CN)_4^{2-}$	1×10^{25}	$Cu^{2+}(aq) + 4CN^-(aq) \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}(aq)$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1{,}2 \times 10^9$	$Ni^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}(aq)$
$Fe(CN)_6^{4-}$	1×10^{35}	$Fe^{2+}(aq) + 6CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}(aq)$
$Fe(CN)_6^{3-}$	1×10^{42}	$Fe^{3+}(aq) + 6CN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}(aq)$

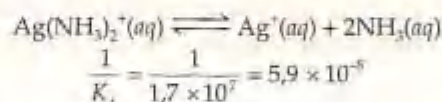
COMO FAZER 17.14

Calcule a concentração de Ag^+ presente em solução no equilíbrio quando amônia concentrada é adicionada à solução de 0,010 mol/L de $AgNO_3$ para fornecer uma concentração no equilíbrio de $[NH_3] = 0,20$ mol/L. Despreze a pequena variação de volume que ocorre quando NH_3 é adicionado.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se determinar qual concentração de íon prata aquoso permanecerá sem se combinar quando a concentração de amônia é trazida para 0,20 mol/L em uma solução originalmente de 0,010 mol/L de $AgNO_3$. Como K_f para a formação de $Ag(NH_3)_2^+$ é bastante grande, começaremos supondo que praticamente todo o Ag^+ é convertido em $Ag(NH_3)_2^+$, de acordo com a Equação 17.24, e abordando o problema como se estivéssemos interessado na *dissociação* de $Ag(NH_3)_2^+$, e não sua *formação*. Para facilitar essa abordagem, precisaremos reverter a equação para representar a formação de Ag^+ e NH_3 a partir de $Ag(NH_3)_2^+$ e também fazer a variação correspondente à constante de equilíbrio.

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + 2NH_3(aq)$$

$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{1,7 \times 10^7} = 5,9 \times 10^{-8}$$

Se inicialmente $[Ag^+]$ é 0,010 mol/L, então $[Ag(NH_3)_2^+]$ será 0,010 mol/L após a adição de NH_3. Agora construímos uma tabela para resolver esse problema de equilíbrio. Observe que a concentração de NH_3 dada no problema é uma concentração no equilíbrio em vez de inicial.

Resolução:

	$Ag(NH_3)_2^+(aq)$ $\rightleftharpoons$	$Ag^+(aq)$ +	$2NH_3(aq)$
Inicial	0,010 mol/L	0 mol/L	
Variação	$-x$ mol/L	$+x$ mol/L	
Equilíbrio	$0,010 - x$ mol/L	x mol/L	0,20 mol/L

Como a concentração de Ag^+ é muito pequena, podemos ignorar x em comparação a 0,010. Portanto, $0,010 - x \simeq 0,010$ mol/L. Substituindo esses valores na expressão da constante de equilíbrio para a dissociação de $Ag(NH_3)_2^+$, obtemos:

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{(x)(0,20)^2}{0,010} = 5,9 \times 10^{-8}$$

Resolvendo para x, obtemos $x = 1,5 \times 10^{-8}$ mol/L $= [Ag^+]$. Assim, a formação do complexo $Ag(NH_3)_2^+$ reduz drasticamente a concentração de íon Ag^+ livre na solução.

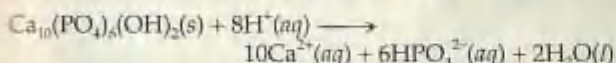
PRATIQUE

Calcule $[Cr^{3+}]$ em equilíbrio com $Cr(OH)_4^-$ quando 0,010 mol de $Cr(NO_3)_3$ for dissolvido em um litro de solução tamponada a um pH 10,0.

Resposta: 1×10^{-16} mol/L

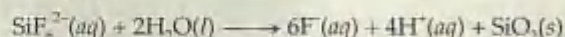
A química e a vida — Cárie dentária e fluoretação

O esmalte dos dentes consiste principalmente em um mineral chamado hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Ele é a substância mais dura no corpo. As cavidades dos dentes são provocadas quando o esmalte do dente se dissolve.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 8H^+(aq) \longrightarrow 10Ca^{2+}(aq) + 6HPO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l)$$

Os íons Ca^{2+} e HPO_4^{2-} resultantes dispersam-se do esmalte dos dentes e são carregados pela saliva. Os ácidos que atacam a hidroxiapatita são formados pela ação de bactérias específicas nos açúcares e outros carboidratos presentes na placa que aderem aos dentes.

O íon fluoreto, presente na água potável, na pasta de dentes e em outras fontes, pode reagir com a hidroxipatita para formar fluoroapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Esse mineral, no qual F^- substituiu OH^-, é muito mais resistente ao ataque de ácidos porque o íon fluoreto é uma base de Brønsted–Lowry muito mais fraca que o íon hidróxido.

Como o íon fluoreto é muito eficiente na prevenção das cavidades, ele é adicionado na água de abastecimento público de muitos lugares para fornecer uma concentração de 1 mg/L (1 ppm). O composto adicionado pode ser NaF ou Na_2SiF_6. Na_2SiF_6 reage com água para liberar íons fluoreto pela seguinte reação:

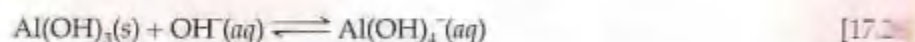
$$SiF_6^{2-}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 6F^-(aq) + 4H^+(aq) + SiO_2(s)$$

Aproximadamente 80% de todos os cremes dentais agora vendidos nos Estados Unidos contêm compostos de fluoreto, geralmente no nível de 0,1% de fluoreto em massa. Os compostos mais comuns são o fluoreto de sódio (NaF), o monofluorofosfato de sódio (Na_2PO_3F) e o fluoreto estanoso (SnF_2).

A regra geral é de que a solubilidade de sais metálicos aumenta na presença de bases de Lewis apropriadas como NH_3, CN^- ou OH^-, se o metal formar um complexo com a base. A habilidade dos íons metálicos para formar complexos é um aspecto extremamente importante na química dessas espécies. No Capítulo 24 daremos uma olhada mais de perto nos íons complexos. Naquele capítulo e em outros veremos as aplicações dos íons complexos em áreas como a bioquímica, a metalurgia e a fotografia.

Anfoterismo

Alguns hidróxidos e óxidos metálicos relativamente insolúveis em água neutra dissolvem-se em soluções altamente ácidas e altamente básicas. Essas substâncias são solúveis em ácidos e bases fortes porque elas próprias são capazes de se comportar como ácido ou como base; elas são *anfóteras*. (Seção 16.2) As substâncias anfóteras incluem óxidos e hidróxidos de Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} e Sn^{2+}.

Essas espécies dissolvem-se em soluções ácidas porque elas contêm ânions básicos. Entretanto, o que torna os óxidos e hidróxidos anfóteros especiais é que eles também se dissolvem em soluções fortemente básicas (Figura 17.20). Esse comportamento resulta da formação de ânions complexos contendo vários (normalmente quatro) hidróxidos ligados ao íon metálico.

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(aq) \qquad [17.2\ldots]$$

O anfoterismo é normalmente explicado pelo comportamento das moléculas de água que circundam o íon metálico e que estão ligadas a ele por interações ácido–base de Lewis. (Seção 16.11) Por exemplo, $Al^{3+}(aq)$ é mais precisamente representado como $Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$ porque seis moléculas de água estão ligadas a Al^{3+} em solução aquosa. Lembre-se, da Seção 16.11, de que esse íon hidratado é um ácido fraco. À medida que uma base forte é adicionada, $Al(H_2O)_6^{3+}$ perde prótons de maneira gradual, formando eventualmente $Al(H_2O)_3(OH)_3$ neutro e insolúvel em água. Essa substância se dissolve pela remoção de um próton adicional para formar o ânion $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. As reações que ocorrem são como seguem:

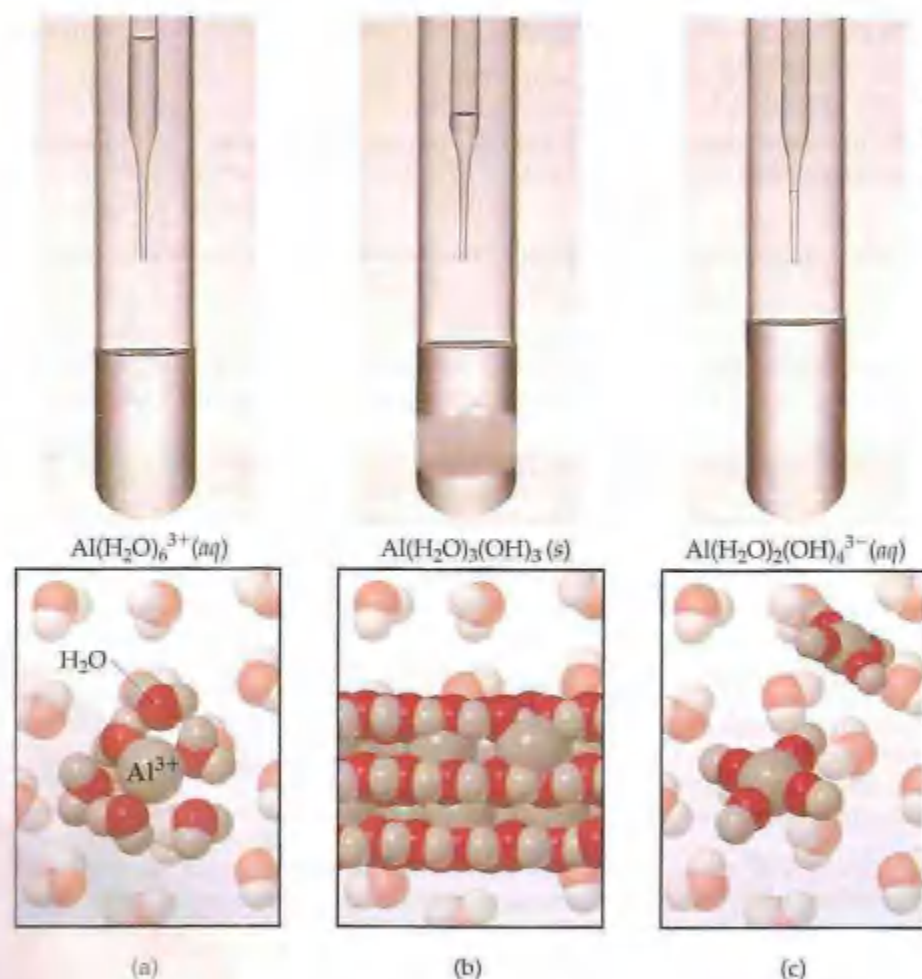
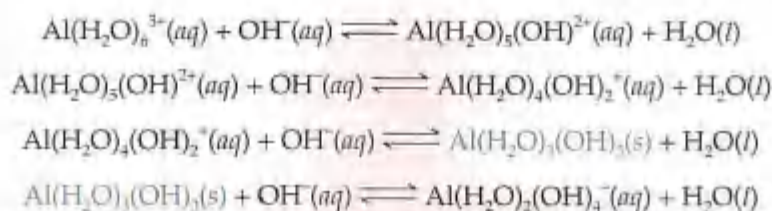



Figura 17.20 À medida que NaOH é adicionado à solução de Al^{3+} (a), forma-se um precipitado de $Al(OH)_3$ (b). À medida que mais NaOH é adicionado, $Al(OH)_3$ se dissolve (c), demonstrando o anfoterismo de $Al(OH)_3$.

$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

$$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}(aq) + H_2O(l)$$

$$Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3(s) + H_2O(l)$$

$$Al(H_2O)_3(OH)_3(s) + OH^-(aq) \rightleftharpoons Al(H_2O)_2(OH)_4^{-}(aq) + H_2O(l)$$

A remoção de prótons adicionais é possível, mas cada reação sucessiva ocorre menos rapidamente do que a anterior. À medida que a carga no íon torna-se mais negativa, torna-se mais difícil remover um próton carregado positivamente. A adição de um ácido reverte essas reações. O próton se junta sucessivamente para converter os grupos OH^- em H_2O, eventualmente formando novamente $Al(H_2O)_6^{3+}$. A prática comum é simplificar as equações dessas reações excluindo as moléculas de água ligadas. Geralmente escrevemos Al^{3+} em vez de $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(OH)_3$ em vez de $Al(H_2O)_3(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$ em vez de $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$, e assim por diante.

A extensão na qual um hidróxido metálico insolúvel reage com ácido ou base varia com o íon metálico em particular envolvido. Muitos hidróxidos metálicos — $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$ — são capazes de dissolver em solução ácida, mas não reagem com excesso de base. Esses hidróxidos não são anfóteros.

A purificação do minério de alumínio na fabricação do alumínio metálico fornece uma aplicação interessante da propriedade do anfoterismo. Como temos visto, $Al(OH)_3$ é anfótero, enquanto $Fe(OH)_3$ não. O alumínio é encontrado em grandes quantidades como minério de *bauxita*, que é praticamente Al_2O_3 com algumas moléculas de água adicionais. O minério é contaminado com Fe_2O_3 como uma impureza. Quando a bauxita é adicionada à solução fortemente básica, Al_2O_3 dissolve-se porque o alumínio forma íons complexos, como $Al(OH)_4^-$. Entretanto, a impureza de Fe_2O_3 não é anfótera e permanece como sólido. O hidróxido de alumínio é, depois, precipitado pela adição de um ácido. O hidróxido purificado recebe tratamentos adicionais e eventualmente produz alumínio metálico. (Seção 23.3)

17.6 Precipitação e separação de íons

O equilíbrio pode ser atingido começando com as substâncias de qualquer lado de uma equação química. O equilíbrio entre $BaSO_4(s)$, $Ba^{2+}(aq)$ e $SO_4^{2-}(aq)$ (Equação 17.15) pode ser atingido com $BaSO_4$ sólido. Ele também pode ser atingido começando com as soluções dos sais contendo Ba^{2+} e SO_4^{2-}, digamos $BaCl_2$ e Na_2SO_4. Quando essas duas soluções são misturadas, $BaSO_4$ precipitará se o produto das concentrações dos íons, $Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, for maior que K_{ps}.

O uso do quociente de reação, Q, para determinar o sentido no qual a reação deve prosseguir para atingir o equilíbrio foi abordado anteriormente. (Seção 15.5) As possíveis relações entre Q e K_{ps} são resumidas como segue:

Se $Q > K_{ps}$, ocorre precipitação até que $Q = K_{ps}$.
Se $Q = K_{ps}$, existe equilíbrio (solução saturada).
Se $Q < K_{ps}$, dissolve-se o sólido até que $Q = K_{ps}$.

COMO FAZER 17.15

Haverá formação de um precipitado quando 0,10 L de $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L de $Pb(NO_3)_2$ for adicionado a 0,40 L de $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L de Na_2SO_4?

Solução

Análise: o problema pede que determinemos se um precipitado será ou não formado quando duas soluções de sal forem combinadas.

Planejamento: devemos determinar as concentrações de todos os íons imediatamente na ocasião da mistura das soluções e comparar o valor do quociente de reação, Q, com a constante do produto de solubilidade para qualquer produto potencialmente insolúvel. Os possíveis produtos de metátese são $PbSO_4$ e $NaNO_3$. Os sais de sódio são bastante solúveis; entretanto, $PbSO_4$ tem K_{ps} de $6,3 \times 10^{-7}$ (Apêndice D) e precipitará se as concentrações dos íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} forem altas o suficiente para que Q exceda K_{ps} para o sal.

Resolução: quando duas soluções são misturadas, o volume total torna-se 0,10 L + 0,40 L = 0,50 L. A quantidade de matéria de Pb^{2+} em 0,10 L de $3,0 \times 10^{-3}$ mol/L de $Pb(NO_3)_2$ é:

$$(0,10\ L)\left(8,0 \times 10^{-3}\ \frac{mol}{L}\right) = 8,0 \times 10^{-4}\ mol$$

A concentração de Pb^{2+} em 0,50 L de mistura é, portanto,

$$[Pb^{2+}] = \frac{8,0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,50 \text{ L}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

A quantidade de matéria de SO_4^{2-} é:

$$(0,40 \text{ L})\left(5,0 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Portanto, $[SO_4^{2-}]$ em 0,50 L de mistura é:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,50 \text{ L}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Temos, então,

$$Q = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,6 \times 10^{-3})(4,0 \times 10^{-3}) = 6,4 \times 10^{-6}$$

$Q > K_{ps}$, $PbSO_4$ precipitará.

PRATIQUE

Haverá a formação de precipitado quando 0,050 L de $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L de NaF for misturado com 0,010 L de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L de $Ca(NO_3)_2$?

Resposta: sim, porque $Q = 4,6 \times 10^{-8}$ é maior que $K_{ps} = 3,9 \times 10^{-11}$.

Precipitação seletiva de íons

Os íons podem ser separados uns dos outros com base nas solubilidades de seus sais. Considere uma solução contendo tanto Ag^+ quanto Cu^{2+}. Se HCl é adicionado à solução, AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$) precipita, enquanto Cu^{2+} permanece em solução porque $CuCl_2$ é solúvel. A separação de íons em uma solução aquosa usando um reagente que forma um precipitado com um ou poucos íons é chamada *precipitação seletiva*.

COMO FAZER 17.16

Uma solução contém $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L de Ag^+ e $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L de Pb^{2+}. Quando Cl^- é adicionado à solução, tanto AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$) quanto $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-5}$) precipitam da solução. Qual a concentração de Cl^- necessária para iniciar a precipitação de cada sal? Qual sal precipita primeiro?

Solução

Análise: pede-se determinar a concentração de Cl^- necessária para iniciar a precipitação a partir de uma solução contendo íons Ag^+ e Pb^{2+} e qual cloreto metálico iniciará a precipitação primeiro.

Planejamento: dados os valores de K_{ps} para os dois precipitados possíveis, somando aos dados de concentrações dos íons metálicos, podemos calcular qual seria a concentração de íon Cl^- necessária para começar a precipitação de cada um. O sal que necessita da menor concentração de íons Cl^- precipitará primeiro.

Resolução: para AgCl, temos:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

Como $[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, a maior concentração de Cl^- que pode estar presente sem causar a precipitação de AgCl pode ser calculada a partir da expressão de K_{ps}.

$$K_{ps} = (1,0 \times 10^{-2})[Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Qualquer Cl^- acima dessa concentração muito pequena fará com que AgCl precipite da solução. Procedendo de maneira similar para $PbCl_2$, temos:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$[2,0 \times 10^{-2}][Cl^-]^2 = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$[Cl^-]^2 = \frac{1,7 \times 10^{-5}}{2,0 \times 10^{-2}} = 8,5 \times 10^{-4}$$

$$[Cl-] = \sqrt{8,5 \times 10^{-4}} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Portanto, uma concentração de Cl^- acima de $2,9 \times 10^{-2}$ mol/L provocará a precipitação de $PbCl_2$.

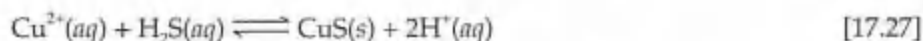
Comparando as concentrações de Cl^- necessárias para precipitar cada sal, vemos que, à medida que Cl^- é adicionado à solução, AgCl precipitará primeiro porque necessita de uma concentração muito menor de Cl^-. Assim, Ag^+ pode ser separado de Pb^{2+} pela adição lenta de Cl^- até que $[Cl^-]$ esteja entre $1{,}8 \times 10^{-8}$ mol/L e $2{,}9 \times 10^{-2}$ mol/L.

PRATIQUE

Uma solução consiste em 0,050 mol/L de Mg^{2+} e 0,020 mol/L de Cu^{2+}. Qual íon precipitará primeiro à medida que OH^- for adicionado à solução? Qual a concentração de OH^- necessária para começar a precipitação de cada cátion? ($K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-11}$ para $Mg(OH)_2$ e $K_{ps} = 2{,}2 \times 10^{-20}$ para $Cu(OH)_2$.)

Resposta: $Cu(OH)_2$ precipita primeiro. $Cu(OH)_2$ começa a precipitar quando $[OH^-]$ excede $1{,}0 \times 10^{-9}$ mol/L; $Mg(OH)_2$ começa a precipitar quando $[OH^-]$ excede $1{,}9 \times 10^{-5}$ mol/L.

O íon sulfeto é geralmente usado para separar íons metálicos porque as solubilidades dos sais de sulfetos estendem-se sobre uma grande faixa e dependem enormemente do pH da solução. Cu^{2+} e Zn^{2+}, por exemplo, podem ser separados borbulhando-se H_2S gás pela solução propriamente acidificada. Como CuS ($K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$) é menos solúvel que ZnS ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$), CuS precipita da solução acidificada (pH = 1), enquanto ZnS não precipita (Figura 17.21):

$$Cu^{2+}(aq) + H_2S(aq) \rightleftharpoons CuS(s) + 2H^+(aq) \qquad [17.27]$$

CuS pode ser separado da solução de Zn^{2+} por filtração. CuS pode, então, ser dissolvido usando alta concentração de H^+, deslocando o equilíbrio mostrado na Equação 17.27 para a esquerda.

17.7 Análise qualitativa para elementos metálicos

Neste capítulo temos visto vários exemplos de equilíbrios envolvendo íons metálicos em solução aquosa. No final da seção anterior olhamos rapidamente como os equilíbrios de solubilidade e a formação de íons complexos podem ser usados para detectar a presença de íons metálicos específicos em solução. Antes do desenvolvimento da instrumentação analítica moderna, era necessário analisar misturas de metais em amostras pelos chamados métodos por via úmida. Por exemplo, uma amostra metálica que poderia conter vários elementos metálicos era

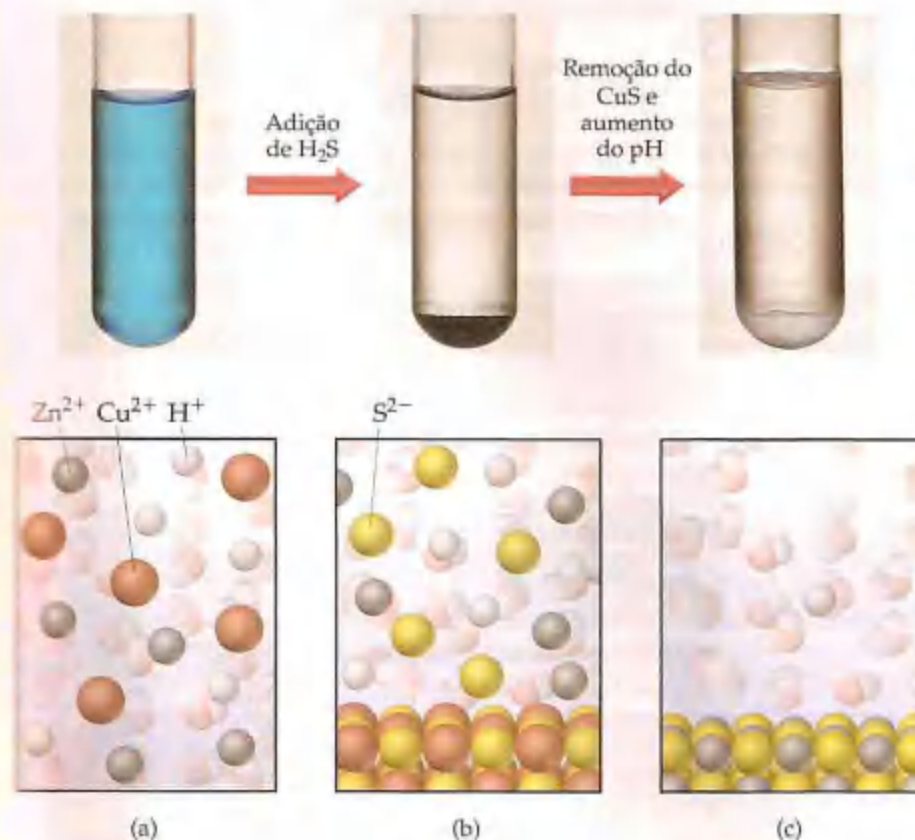



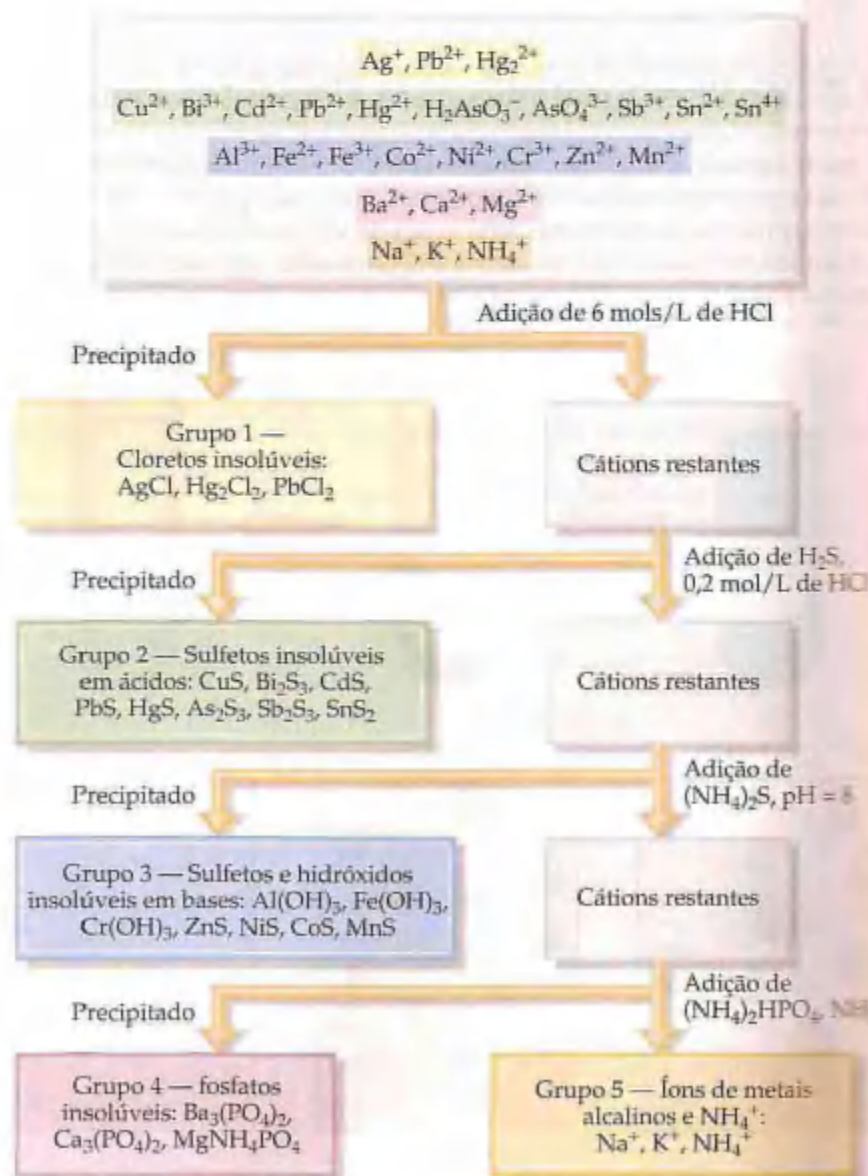
Figura 17.21 (a) Solução contendo $Zn^{2+}(aq)$ e $Cu^{2+}(aq)$. (b) Quando H_2S é adicionado à solução cujo pH é maior que 0,6, CuS precipita. (c) Após CuS precipitado ser removido, o pH é aumentado, permitindo que ZnS precipite.

dissolvida em uma solução de ácido concentrado. Essa solução era, depois, testada de maneira sistemática para detectar a presença de vários íons metálicos.

A **análise qualitativa** determina apenas a presença ou ausência de um íon metálico específico, enquanto a **análise quantitativa** determina a quantidade de certa substância que está presente. Os métodos por via úmida de análise qualitativa têm se tornado menos importantes como meio de análise. Entretanto, eles são muito usados em programas de laboratório de química geral para ilustrar os equilíbrios, para ensinar propriedades de íons metálicos comuns em solução e desenvolver habilidades no laboratório. Normalmente, tais análises prosseguem em três estágios. (1) Os íons são separados em dois grupos amplos com base nas propriedades de solubilidade. (2) Os íons individuais em cada grupo são separados seletivamente em membros de dissolução no grupo. (3) Os íons são identificados por meio de testes específicos.

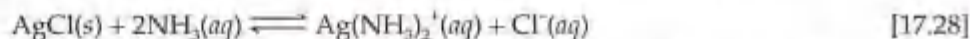
Um esquema no uso geral divide os cátions comuns em cinco grupos, como mostrado na Figura 17.22. A ordem de adição dos reagentes é importante. As separações mais seletivas — as que envolvem o menor número de íons — são realizadas primeiro. As reações usadas devem prosseguir até próximo do fim de forma que qualquer concentração dos cátions que permanecem em solução seja muito pequena para interferir com os testes subseqüentes. Vamos dar uma olhada de perto em cada um desses cinco grupos de cátions, examinando rapidamente a lógica usada nesse esquema de análise qualitativa.

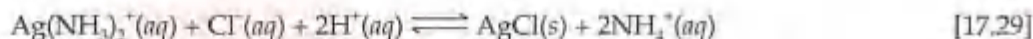
1. *Cloretos insolúveis*: dos íons metálicos comuns, apenas Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+} formam cloretos insolúveis. Quando HCl diluído é adicionado à mistura de cátions, conseqüentemente, apenas AgCl, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$ precipi-

Figura 17.22 Esquema de análise qualitativa para separação de cátions em grupos.

tarão, deixando os outros cátions em solução. A ausência de um precipitado indica que a solução inicial não continha Ag^+, Hg_2^{2+} e Pb^{2+}.

2. *Sulfetos insolúveis em ácidos*: após qualquer cloreto insolúvel ter sido removido, a solução restante, agora ácida, é tratada com H_2S. Apenas os sulfetos metálicos mais insolúveis — CuS, Bi_2S_3, CdS, PbS, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3 e SnS_2 — podem precipitar. (Observe os valores muito pequenos de K_{ps} para alguns desses sulfetos no Apêndice D.) Os íons metálicos cujos sulfetos são de alguma forma mais solúveis — por exemplo, ZnS ou NiS — permanecem em solução.
3. *Hidróxidos e sulfetos insolúveis em base*: depois que a solução é filtrada para remover qualquer sulfeto insolúvel em ácido, a solução restante é ligeiramente alcalinizada e $(NH_4)_2S$ é adicionado. Nas soluções básicas a concentração de S^{2-} é maior que em soluções ácidas. Assim, faz-se com que os produtos iônicos para muitos dos sulfetos mais solúveis excedam seus valores de K_{ps} e a precipitação ocorra. Os íons metálicos precipitados nessa etapa são Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} e Mn^{2+}. (Na realidade, os íons Al^{3+}, Fe^{3+} e Cr^{3+} não formam sulfetos insolúveis; em vez disso, eles são precipitados como hidróxidos insolúveis ao mesmo tempo.)
4. *Fosfatos insolúveis:* nesse ponto a solução contém apenas íons metálicos dos grupos 1A e 2A da tabela periódica. A adição de $(NH_4)_2HPO_4$ à solução básica precipita os elementos do grupo 2A Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+} porque esses metais formam fosfatos insolúveis.
5. *Os íons dos metais alcalinos e NH_4^+*: os íons que permanecem após a remoção dos fosfatos insolúveis formam um pequeno grupo. Podemos fazer um teste individual para cada íon. Um teste de chama pode ser usado para determinar a presença de K^+, por exemplo, porque a chama torna-se violeta, cor característica se K^+ estiver presente.

Separação e teste adicional são necessários para determinar quais íons estão presentes em cada um dos grupos. Considere, por exemplo, os íons insolúveis do grupo do cloreto. O precipitado contendo os cloretos metálicos é fervido em água. $PbCl_2$ é ligeiramente solúvel em água quente, enquanto AgCl e Hg_2Cl_2 não o são. A solução quente é filtrada, e uma solução de Na_2CrO_4, adicionada ao filtrado. Se Pb^{2+} estiver presente, forma-se um precipitado amarelo de $PbCrO_4$. O teste para Ag^+ consiste em tratar o cloreto metálico com amônia diluída. Apenas Ag^+ forma um complexo com amônia. Se AgCl estiver presente no precipitado, ele se dissolverá na solução de amônia.

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad [17.28]$$

Depois do tratamento com amônia, a solução é filtrada, e o filtrado é acidificado com ácido nítrico, que remove a amônia da solução pela formação de NH_4^+. Assim, libera-se Ag^+, que reage com cloreto, formando novamente o precipitado de AgCl.

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons AgCl(s) + 2NH_4^+(aq) \qquad [17.29]$$

As análises para íons individuais nos sulfetos insolúveis em ácidos e em base são um pouco mais complexas, mas os mesmos princípios gerais estão envolvidos. Os procedimentos detalhados para realizar tais análises são dados em muitos manuais de laboratório.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

Uma amostra de 1,25 L de HCl gás a 21 °C e 0,950 atm é borbulhada através de 0,500 L de uma solução de 0,150 mol/L de NH_3. Supondo que todo o HCl dissolve-se e que o volume da solução permanece 0,500 L, calcule o pH da solução resultante.

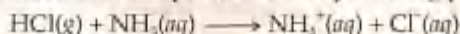
Solução A quantidade de matéria de HCl gás é calculada a partir da lei de gás ideal.

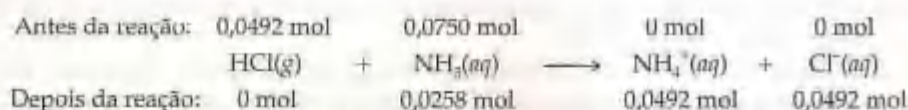
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0{,}950\text{ atm})(1{,}25\text{ L})}{(0{,}0821\text{ L atm/mol K})(294\text{ K})} = 0{,}0492\text{ mol de HCl}$$

A quantidade de matéria de NH_3 na solução é dada pelo produto do volume da solução e sua concentração.

$$\text{Quantidade de matéria de } NH_3 = (0{,}500\text{ L})(0{,}150\text{ mol de } NH_3/\text{L}) = 0{,}0750\text{ mol de } NH_3$$

O ácido HCl e a base NH_3 reagem, transferindo um próton de HCl para NH_3, produzindo íons NH_4^+ e Cl^-.

$$HCl(g) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Para determinar o pH da solução, primeiramente calculamos a quantidade de cada reagente e cada produto presente ao final da reação.

Antes da reação:	0,0492 mol		0,0750 mol		0 mol	0 mol
	$HCl(g)$	+	$NH_3(aq)$	$\longrightarrow$	$NH_4^+(aq)$ +	$Cl^-(aq)$
Depois da reação:	0 mol		0,0258 mol		0,0492 mol	0,0492 mol

Assim, a reação produz uma solução contendo uma mistura de NH_3, NH_4^+ e Cl^-. NH_3 é uma base fraca ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$), NH_4^+ é seu ácido conjugado e Cl^- não é ácido nem básico. Conseqüentemente, o pH depende de $[NH_3]$ e de $[NH_4^+]$.

$$[NH_3] = \frac{0,0258 \text{ mol de } NH_3}{0,500 \text{ L de solução}} = 0,0516 \text{ mol/L}$$

$$[NH_4^+] = \frac{0,0492 \text{ mol de } NH_4^+}{0,500 \text{ L de solução}} = 0,0984 \text{ mol/L}$$

Podemos calcular o pH usando K_b para NH_3 ou K_a para NH_4^+. Usando a expressão de K_b, temos:

	$NH_3(aq)$ +	$H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$		$NH_4^+(aq)$ +	$OH^-(aq)$
Inicial	0,0516 mol/L	–		0,0984 mol/L	0
Variação	$-x$ mol/L	–		$+x$ mol/L	$+x$ mol/L
Equilíbrio	$(0,0516 - x)$ mol/L	–		$(0,0984 + x)$ mol/L	x mol/L

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0,0984 + x)(x)}{(0,0516 - x)} \simeq \frac{(0,0984)x}{0,0516} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(0,0516)(1,8 \times 10^{-5})}{0,0984} = 9,4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Conseqüentemente, $pOH = -\log(9,4 \times 10^{-6}) = 5,03$ e $pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 5,03 = 8,97$

Resumo e termos-chave

Seção 17.1 Neste capítulo consideramos vários tipos importantes de equilíbrios que ocorrem em solução aquosa. A ênfase primária tem sido em equilíbrios ácido–base em soluções contendo dois ou mais solutos e nos equilíbrios de solubilidade. A dissociação de um ácido fraco ou uma base fraca é reprimida pela presença de um eletrólito forte que fornece um íon comum ao equilíbrio. Esse fenômeno é chamado **efeito do íon comum**.

Seção 17.2 Um tipo particularmente importante de mistura ácido–base é a de um par ácido–base conjugado fraco. Tais misturas funcionam como **soluções-tampão (tampões)**. A adição de pequenas quantidades de um ácido forte ou uma base forte à solução-tampão provoca tão-somente pequenas variações no pH porque o tampão reage com o ácido ou a base adicionada. (As reações ácido forte–base forte, ácido forte–base fraca e ácido fraco–base forte prosseguem praticamente até se completarem.) As soluções-tampão são geralmente preparadas a partir de uma base fraca e um sal daquela base. Duas importantes características de uma solução-tampão são a **capacidade de tampão** e pH. O pH pode ser calculado usando K_a ou K_b. A relação entre o pH, o pK_a e as concentrações de um ácido e respectiva base conjugada pode ser expressa pela **equação de Henderson-Hasselbalch**:

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}.$$

Seção 17.3 O gráfico de pH de um ácido (ou base) em função do volume de base (ou ácido) adicionada é chamado **curva de titulação de pH**. As curvas de titulação ajudam na seleção de um indicador apropriado para uma titulação ácido–base. A curva de titulação de titulações de um ácido forte–base forte ou ácido fraco–base forte exibem uma variação grande no pH na vizinhança imediata do ponto de equivalência; no ponto de equivalência para essa titulação, pH = 7. Para titulações de ácido forte–base fraca ou ácido fraco–base forte, a variação de pH na vizinhança do ponto de equivalência não é muito grande. Além disso, o pH no ponto de equivalência não é 7 em nenhum desses casos. Em vez disso, é o pH da solução do sal que resulta da reação de neutralização. É possível calcular o pH em qualquer ponto da curva de titulação considerando-se primeiro a estequiometria da reação entre o ácido e a base para, em seguida, examinar o equilíbrio envolvendo as espécies do soluto restantes.

Seção 17.4 O equilíbrio entre um composto sólido e seus íons em solução fornece um exemplo de equilíbrio heterogêneo. A **constante do produto de solubilidade** (ou simplesmente **produto de solubilidade**), K_{ps}, é uma constante de equilíbrio que expressa quantitativamente a extensão na qual o composto se dissolve. K_{ps} pode ser usado para calcular a solubilidade de um composto iônico, e a solubilidade pode ser usada para calcular K_{ps}.

Seção 17.5 Vários fatores experimentais, incluindo a temperatura, afetam as solubilidades de compostos iônicos em água. A solubilidade de um composto iônico ligeiramente solúvel diminui pela presença de um segundo soluto que fornece um íon comum (o efeito do íon comum). A solubilidade de compostos contendo ânions básicos aumenta à medida que a solução torna-se mais ácida (à medida que o pH diminui). Os sais com ânions de basicidade desprezível (os ânions de ácidos fortes) não são afetados pelas variações de pH.

A solubilidade de sais metálicos é também afetada pela presença de certas bases de Lewis que reagem com íons metálicos para formar **íons complexos**. A formação de íon complexo em solução aquosa envolve a substituição de moléculas de água ligadas ao íon metálico por bases de Lewis (como NH_3 e CN^-). A extensão na qual tal formação de complexo ocorre é expressa quantitativamente pela **constante de formação** para o íon complexo. Hidróxidos metálicos anfóteros são os hidróxidos metálicos ligeiramente solúveis que se dissolvem com a adição de ácido ou base. As reações ácido–base envolvendo os grupos OH^- ou H_2O ligados aos íons metálicos dão origem ao anfoterismo.

Seção 17.6 A comparação do produto iônico, Q, com o valor de K_{ps} pode ser usada para julgar se um precipitado será formado quando as soluções são misturadas ou se um sal ligeiramente solúvel se dissolverá sob várias condições. Forma-se precipitado quando $Q > K_{ps}$. Os íons podem ser separados uns dos outros com base nas solubilidades de seus sais.

Seção 17.7 Os elementos metálicos variam enormemente nas solubilidades de seus sais, no comportamento ácido–base e nas tendências de formar íons complexos. Essas diferenças podem ser usadas para separar e detectar a presença de íons em misturas. A **análise qualitativa** determina a presença ou ausência de espécies em uma amostra, enquanto a **análise quantitativa** determina quanto de cada espécie está presente. A análise qualitativa de íons metálicos na solução pode ser realizada separando-se os íons em grupos com base nas reações de precipitação e analisando cada grupo para íons metálicos individuais.

Exercícios

O efeito do íon comum

17.1 (a) O que é o efeito do íon comum? (b) Dê um exemplo de um sal que pode diminuir a ionização de HNO_2 em solução.

17.2 (a) Considere o equilíbrio $B(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$. Usando o princípio de Le Châtelier, explique o efeito da presença de um sal de HB^+ na ionização de B. (b) Dê um exemplo de um sal que pode diminuir a ionização de NH_3 em solução.

17.3 O pH aumenta, diminui ou permanece o mesmo quando cada um dos seguintes itens é adicionado? (a) $NaNO_2$ à solução de HNO_2; (b) $(CH_3NH_3)Cl$ à solução de CH_3NH_2; (c) formato de sódio à solução de ácido fórmico; (d) brometo de potássio à solução de ácido bromídrico; (e) HCl à solução de $NaC_2H_3O_2$.

17.4 Indique se o pH aumenta, diminui ou permanece o mesmo quando adicionamos: (a) $Ca(C_7H_5O_2)_2$ à solução de $HC_7H_5O_2$; (b) nitrato de piridínio, $(C_5H_5NH)(NO_3)$, à solução de piridina C_5H_5N; (c) amônia à solução de ácido clorídrico; (d) hidrogenocarbonato de sódio à solução de ácido carbônico; (e) $NaClO_4$ à solução de NaOH.

17.5 Usando a informação do Apêndice D, calcule o pH e a concentração de íon propionato, $[C_3H_5O_2^-]$, de uma solução de 0,060 mol/L de propionato de potássio ($KC_3H_5O_2$) e 0,085 mol/L de ácido propiônico ($HC_3H_5O_2$).

17.6 Usando a informação do Apêndice D, calcule o pH e a concentração de íon trimetilamônio de uma solução de 0,075 mol/L de trimetilamina, $(CH_3)_3N$, e de 0,10 mol/L de cloreto de trimetilamônio, $(CH_3)_3NHCl$.

17.7 Calcule o pH da seguinte soluções: (a) 0,160 mol/L de formato de sódio ($NaCHO_2$) e 0,260 mol/L de ácido fórmico ($HCHO_2$); (b) 0,210 mol/L de piridina (C_5H_5N) e 0,350 mol/L de nitrato de piridínio (C_5H_5NHCl).

17.8 Calcule o pH dos seguintes itens: (a) uma solução preparada pela combinação de 50,0 mL de 0,15 mol/L ácido acético e 50,0 mL de 0,20 mol/L de acetato de sódio; (b) uma solução preparada pela combinação de 125 mL de 0,050 mol/L de ácido fluorídrico com 50,0 mL de fluoreto de sódio.

17.9 (a) Calcule a percentagem de ionização de 0,0075 mol/L de ácido butanóico ($K_a = 1,5 \times 10^{-5}$). (b) Calcule a percentagem de ionização de 0,0075 mol/L de ácido butanóico em uma solução contendo 0,085 mol/L de butanoato de sódio.

17.10 (a) Calcule a porcentagem de ionização de 0,085 mol/L de ácido lático ($K_a = 1,4 \times 10^{-4}$). (b) Calcule a porcentagem de ionização de 0,085 mol/L de ácido lático em uma solução contendo 0,050 mol/L de lactato de sódio.

Tampões

17.11 Explique por que uma mistura de $HC_2H_3O_2$ e $NaC_2H_3O_2$ pode agir como tampão enquanto uma mistura de HCl e NaCl não.

17.12 Explique por que uma mistura de HCl e NaF pode atuar como tampão, mas uma mistura de HF e NaCl não.

17.13 **(a)** Calcule o pH de um tampão de 0,12 mol/L de ácido lático e 0,11 mol/L de lactato de sódio. **(b)** Calcule o pH de um tampão formado pela mistura de 85 mL de 0,13 mol/L de ácido lático com 95 mL de 0,15 mol/L de lactato de sódio.

17.14 **(a)** Calcule o pH de um tampão que é 0,100 mol/L de $NaHCO_3$ e 0,125 mol/L de NaC_2CO_3. **(b)** Calcule o pH de uma solução formada pela mistura de 55 mL de 0,20 mol/L de $NaHCO_3$ com 65 mL de 0,15 mol/L Na_2CO_3.

17.15 Um tampão é preparado pela adição de 20,0 g de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) e 20,0 g de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$) em água suficiente para formar 2,00 L de solução. **(a)** Determine o pH do tampão. **(b)** Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de ácido clorídrico são adicionadas ao tampão. **(c)** Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de hidróxido de sódio são adicionadas ao tampão.

17.16 Um tampão é preparado pela adição de 5,0 g de amônia (NH_3) e 20,0 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em água suficiente para formar 2,50 L de solução. **(a)** Qual é o pH desse tampão? **(b)** Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de ácido nítrico são adicionadas ao tampão. **(c)** Escreva a equação iônica completa para a reação que ocorre quando algumas gotas de hidróxido de potássio são adicionadas ao tampão.

17.17 Qual quantidade de matéria de hipobromito de sódio (NaBrO) deve ser adicionada a 1,00 L de 0,050 mol/L de ácido hipobromoso para formar uma solução-tampão de pH = 9,15? Suponha que não ocorra variação de volume quando NaBrO for adicionado.

17.18 Quantos gramas de lactato de sódio ($NaC_3H_5O_3$) devem ser adicionados a 1,00 L de ácido lático para formar uma solução-tampão com pH= 2,90? Suponha que não ocorra variação de volume quando $NaC_3H_5O_3$ for adicionado.

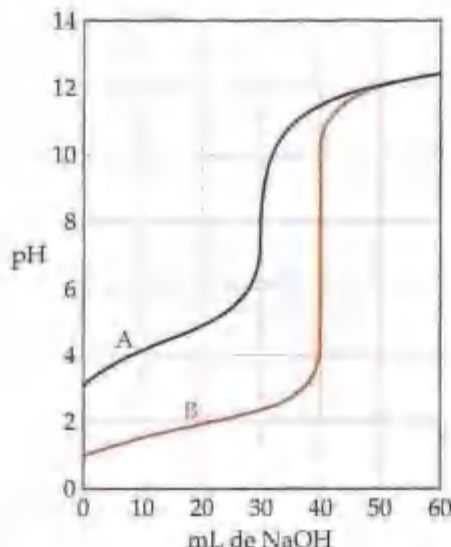
17.19 Uma solução-tampão contém 0,10 mol de ácido acético e 0,13 mol de acetato de sódio em 1,00 L de solução. (a) Qual é o pH desse tampão? **(b)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,02 mol de KOH? **(c)** Qual é o pH do tampão depois da adição de 0,02 mol de HNO_3?

17.20 Uma solução-tampão contém 0,12 mol de ácido propiônico ($HC_3H_5O_2$) e 0,10 mol de propionato de sódio ($NaC_3H_5O_2$) em 1,50 L de solução. **(a)** Qual é o pH desse tampão? **(b)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,01 mol de NaOH? **(c)** Qual é o pH do tampão após a adição de 0,01 mol de HI?

17.21 **(a)** Qual é a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 no sangue de pH = 7,4? **(b)** Qual é a razão entre HCO_3^- e H_2CO_3 em um corredor de maratona exausto cujo pH do sangue é 7,[illegible]

17.22 Um tampão, consistindo em $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}, ajuda a controlar o pH de fluidos fisiológicos. Muitos refrigerantes carbonatados também usam esse sistema de tampão. Qual é o pH de um refrigerante no qual os principais ingredientes do tampão são 6,5 g de NaH_2PO_4 e 8,0 g de Na_2HPO_4 por 355 mL de solução?

Titulações ácido–base

17.23 O gráfico nesse exercício mostra as curvas de titulação para dois ácidos monopróticos. **(a)** Qual curva é a do ácido forte? **(b)** Qual é o pH aproximado no ponto de equivalência de cada titulação? **(c)** Como se comparam as concentrações originais dos dois ácidos se 40,0 mL de cada um forem titulados até o ponto de equivalência com o mesmo volume de base de 0,100 mol/L?

17.24 Como a titulação de um ácido monoprótico forte com uma base forte difere da titulação de um ácido monoprótico fraco com uma base forte em relação: **(a)** à quantidade de base necessária para atingir o ponto de equivalência; **(b)** ao pH no início da titulação; **(c)** ao pH no ponto de equivalência; **(d)** ao pH após a adição de um ligeiro excesso de base; **(e)** à escolha do indicador para determinar o ponto de equivalência?

17.25 Dois ácidos monopróticos, ambos com concentração de 0,100 mol/L, são titulados com 0,100 mol/L de NaOH. O pH no ponto de equivalência para HX é 8,8 e para HY é 7,9. **(a)** Qual é o ácido mais fraco? **(b)** Qual dos indicadores na Figura 16.7 poderia ser usado para cada um desses ácidos?

17.26 Suponha que 30,0 mL de uma solução de 0,10 mol/L de uma base fraca B que aceita um próton são titulados com uma solução de 0,10 mol/L de um ácido monoprótico forte HX. **(a)** Qual a quantidade de matéria de HX que foi adicionada até o ponto de equivalência? **(b)** Qual é a forma predominante de B no ponto de equivalência? **(c)** Qual é o fator que determina o pH no ponto de equivalência? **(d)** Qual indicador, fenolftaleína ou vermelho de metila, apresenta maior probabilidade de ser a melhor escolha para essa titulação?

17.27 Quantos mililitros de 0,0850 mol/L de NaOH são necessários para titular cada uma das seguintes soluções até o ponto de equivalência: **(a)** 40,0 mL de 0,0900 mol/L de HNO_3; **(b)** 35,0 mL de 0,0720 mol/L de HBr; **(c)** [illegible] mL de uma solução que contém 1,85 g de HCl por litro?

17.28 Quantos mililitros de 0,105 mol/L de HCl são necessários para titular cada uma das seguintes soluções até o

ponto de equivalência: **(a)** 55,0 mL de 0,0950 mol/L de NaOH; **(b)** 23,5 mL de 0,117 mol/L de KOH; **(c)** 125,0 mL de uma solução que contém 1,35 g de NaOH por litro?

Uma amostra de 20,0 mL de uma solução de 0,200 mol/L de HBr é titulada com uma solução de 0,200 mol/L de NaOH. Calcule o pH da solução depois que os seguintes volumes de base foram adicionados: **(a)** 15,0 mL; **(b)** 19,9 mL; **(c)** 20,0 mL; **(d)** 20,1 mL; **(e)** 35,0 mL.

Uma amostra de 0,200 mol/L de 30,0 mL de KOH é titulada com uma solução de 0,150 mol/L de $HClO_4$. Calcule o pH da solução depois que os seguintes volumes de ácido foram adicionados: **(a)** 30,0 mL; **(b)** 39,5 mL; **(c)** 39,9 mL; **(d)** 40,0 mL; **(e)** 40,1 mL.

Uma amostra de 35,0 mL de 0,150 mol/L de ácido acético ($HC_2H_3O_2$) é titulada com uma solução de 0,150 mol/L de NaOH. Calcule o pH da solução depois que os seguintes volumes de base foram adicionados: **(a)** 0 mL; **(b)** 17,5 mL; **(c)** 34,5 mL; **(d)** 35,0 mL; **(e)** 35,5 mL; **(f)** 50,0 mL.

17.32 Considere a titulação de 30,0 mL de 0,030 mol/L de NH_3 com 0,025 mol/L de HCl. Calcule o pH da solução depois que os seguintes volumes de titulante foram adicionados: **(a)** 0 mL; **(b)** 10,0 mL; **(c)** 20,0 mL; **(d)** 35,0 mL; **(e)** 36,0 mL; **(f)** 37,0 mL.

17.33 Calcule o pH no ponto de equivalência para titular soluções de 0,200 mol/L de cada uma das seguintes base com 0,100 mol/L de HBr: **(a)** hidróxido de sódio (NaOH); **(b)** hidroxiamina (NH_2OH); **(c)** anilina ($C_6H_5NH_2$).

17.34 Calcule o pH no ponto de equivalência para titular soluções de 0,100 mol/L de cada uma das seguintes bases com 0,080 mol/L de NaOH: **(a)** ácido bromídrico (HBr); **(b)** ácido lático ($HC_3H_5O_3$); **(c)** hidrogenocromato de sódio ($NaHCrO_4$).

...brios de solubilidade e fatores que afetam a solubilidade

(a) Por que a concentração do sólido não dissolvido não é explicitamente incluída na expressão da constante do produto de solubilidade? **(b)** Escreva a expressão para a constante do produto de solubilidade para cada um dos seguintes eletrólitos fortes: AgI, $SrSO_4$, $Fe(OH)_2$ e Hg_2Br_2.

(a) Explique a diferença entre a solubilidade e a constante de produto de solubilidade. **(b)** Escreva a expressão para a constante do produto de solubilidade para cada um dos seguintes compostos iônicos: $MnCO_3$, $Hg(OH)_2$ e $Cu_3(PO_4)_2$.

(a) Se a solubilidade molar de CaF_2 a 35 °C é $1{,}24 \times 10^{-3}$ mol/L, qual é o K_{ps} a essa temperatura? **(b)** Encontra-se que $1{,}1 \times 10^{-2}$ g de SrF_2 dissolve-se por 100 mL de solução aquosa a 25 °C. Calcule o produto de solubilidade para SrF_2. **(c)** O K_{ps} de $Ba(IO_3)_2$ a 25 °C é $6{,}0 \times 10^{-10}$. Qual é a solubilidade de $Ba(IO_3)_2$?

(a) A solubilidade molar de $PbBr_2$ a 25 °C é $1{,}0 \times 10^{-12}$ mol/L. Calcule K_{ps}. **(b)** Se 0,0490 g de $AgIO_3$ se dissolve por litro de solução, calcule a constante do produto de solubilidade. **(c)** Usando o valor apropriado de K_{ps} do Apêndice D, calcule a solubilidade de $Cu(OH)_2$ em gramas por litro de solução.

1,00 L de uma solução saturada a 25 °C com oxalato de cálcio (CaC_2O_4) contém 0,0061 g de CaC_2O_4. Calcule o produto de solubilidade para esse sal a 25 °C.

1,00 L de uma solução saturada a 25 °C com iodeto de chumbo(II) contém 0,54 g de PbI_2. Calcule o produto de solubilidade para esse sal a 25 °C.

Usando o Apêndice D, calcule a solubilidade molar de AgBr em: **(a)** água pura; **(b)** uma solução de $3{,}0 \times 10^{-2}$ mol/L de $AgNO_3$; **(c)** uma solução de 0,10 mol/L de NaBr.

17.42 Calcule a solubilidade de LaF_3 em gramas por litro em: **(a)** água pura; **(b)** uma solução de 0,025 mol/L de KF; **(c)** uma solução de 0,150 mol/L de $LaCl_3$.

17.43 Calcule a solubilidade de $Mn(OH)_2$ em gramas por litro quando tamponado a um pH: **(a)** de 7,0 **(b)** de 9,5; **(c)** de 11,8.

17.44 Calcule a solubilidade molar de $Fe(OH)_2$ quando tamponado a um pH **(a)** de 7,0; **(b)** de 10,0; **(c)** de 12,0.

17.45 Qual dos seguintes sais será substancialmente mais solúvel em soluções ácidas do que em água pura: **(a)** $ZnCO_3$; **(b)** ZnS; **(c)** BiI_3; **(d)** AgCN; **(e)** $Ba_3(PO_4)_2$?

17.46 Para cada um dos seguintes sais ligeiramente solúveis, escreva a equação iônica líquida, se houver, para a reação com ácido: **(a)** MnS; **(b)** PbF_2; **(c)** $AuCl_3$; **(d)** $Hg_2C_2O_4$; **(e)** CuBr.

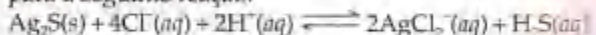
17.47 A partir do valor de K_f listado na Tabela 17.1, calcule a concentração de Cu^{2+} em 1,0 L de solução que contém um total de 1×10^{-3} mol de íon cobre(II) e que é 0,10 mol/L de NH_3.

17.48 Para qual concentração de NH_3 uma solução deve ser ajustada para dissolver exatamente 0,020 mol de NiC_2O_4 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-10}$) em 1,0 L de solução? (*Dica*: você pode desprezar a hidrólise de $C_2O_4^{2-}$ porque a solução é bastante básica.)

17.49 Usando os valores de K_{ps} para AgI e K_f para $Ag(CN)_2^-$, calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação:

$$AgI(s) + 2CN^-(aq) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(aq) + I^-(aq)$$

17.50 Usando o valor de K_{ps} para Ag_2S, K_{a1} e K_{a2} para H_2S, e $K_f = 1{,}1 \times 10^5$ para $AgCl_2^-$, calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação:

$$Ag_2S(s) + 4Cl^-(aq) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons 2AgCl_2^-(aq) + H_2S(aq)$$

...cipitação; análise qualitativa

(a) $Ca(OH)_2$ precipitará de um solução se o pH de uma solução de 0,050 mol/L de $CaCl_2$ for ajustado para 8,0? **(b)** Ag_2SO_4 precipitará quando 100 mL de 0,050 mol/L de $AgNO_3$ forem misturados com 10 mL de solução de $5{,}0 \times 10^{-2}$ mol/L de Na_2SO_4?

17.52 **(a)** $Co(OH)_2$ precipitará de uma solução se o pH de uma solução de 0,020 mol/L de $Co(NO_3)_2$ for ajustado para 8,5? **(b)** $AgIO_3$ precipitará quando 100 mL de 0,010 mol/L de $AgNO_3$ forem misturados com 10 mL de solução de 0,015 mol/L de $NaIO_3$? (K_{ps} de $AgIO_3$ é $3{,}1 \times 10^{-8}$.)

17.53 Calcule o pH mínimo necessário para precipitar $Mn(OH)_2$ tão completamente que a concentração de Mn^{2+} seja menor que 1 μg por litro (1 parte por bilhão (ppb)).

17.54 Suponha que uma amostra de uma solução de 20 mL tenha de ser testada para íon Cl^- pela adição de 1 gota (0,2 mL) de 0,10 mol/L de $AgNO_3$. Qual é a quantidade de gramas mínima de Cl^- que deve estar presente para que se forme $AgCl(s)$?

17.55 Uma solução contém $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L de Ag^+ e $1{,}5 \times 10^{-3}$ mol/L de Pb^{2+}. Se NaI for adicionado, quem precipitará primeiro: AgI ($K_{ps} = 8{,}3 \times 10^{-17}$) ou PbI_2 ($K_{ps} = 7{,}9 \times 10^{-9}$)? Especifique a concentração de I^- necessária para começar a precipitação.

17.56 Uma solução de Na_2SO_4 é adicionada gota a gota à solução de 0,0150 mol/L de Ba^{2+} e 0,150 mol/L de Sr^{2+}. **(a)** Qual é a concentração de SO_4^{2-} necessária para começar a precipitação? (Despreze as variações de volume. $BaSO_4$: $K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-10}$; $SrSO_4$: $K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-7}$.) **(b)** Qual cátion precipitará primeiro? **(c)** Qual é a concentração de SO_4^{2-} quando o segundo cátion começar a precipitar?

17.57 Uma solução contendo um número de íons metálicos desconhecido é tratada com HCl diluído, não havendo formação de precipitado. O pH é ajustado para aproximadamente 1, e H_2S é borbulhado através dela. De novo não há formação de precipitado. O pH da solução é a seguir ajustado para aproximadamente 8. Novamente, borbulha-se H_2S através da solução. Dessa vez, forma-se um precipitado. O filtrado dessa solução é tratado com $(NH_4)_2HPO_4$. Não há formação de precipitado. Quais íons metálicos abordados na Seção 17.7 provavelmente estão presentes? Quais definitivamente estão ausentes dentro dos limites desses testes.

17.58 Um sólido desconhecido é completamente solú[illegible] água. Com a adição de HCl, forma-se um precip[illegible] Depois que o precipitado é filtrado, o pH é aj[illegible] para aproximadamente 1 e H_2S é borbulhado, for[illegible]do novamente um precipitado. Após filtrar esse [illegible]pitado, o pH é ajustado para 8 e H_2S é novam[illegible] adicionado, não havendo formação de precip[illegible] Não há formação de nenhum precipitado com a a[illegible] de $(NH_4)_2HPO_4$. A solução restante mostra um[illegible] amarela no teste de chama. Com base nessas obse[illegible]ções, qual dos seguintes compostos devem estar [illegible]sentes, quais definitivamente estão presentes e q[illegible] definitivamente estão ausentes: CdS, $Pb(NO_3)_2$, [illegible] $ZnSO_4$, $Cd(NO_3)_2$ e Na_2SO_4?

17.59 Durante o curso de vários procedimentos de an[illegible] qualitativas, as seguintes misturas são encontr[illegible] **(a)** Zn^{2+} e Cd^{2+}; **(b)** $Cr(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$; **(c)** Mg^{2+} [illegible] **(d)** Ag^+ e Mn^{2+}. Sugira como cada mistura pode[illegible] separada.

17.60 Sugira como os cátions em cada uma das seguintes [illegible]turas de solução podem ser separados: **(a)** Na^+ e [illegible] **(b)** Cu^{2+} e Mg^{2+}; **(c)** Pb^{2+} e Al^{3+}; **(d)** Ag^+ e Hg^{2+}.

17.61 **(a)** A precipitação de cátions do grupo 4 (Figura 17.[illegible]cessita de meio básico. Por que isso é necessário? **(b)** Q[illegible] é a diferença mais significativa entre os sulfetos pr[illegible]dos no grupo 2 e os precipitados no grupo 3? **(c)** S[illegible] um procedimento que serviria para redissolver [illegible]ons do grupo 3 em seguida as suas precipitações

17.62 Um estudante que está com muita pressa para te[illegible] seu trabalho de laboratório decide que sua análi[illegible]litativa de sua amostra desconhecida contém [illegible] metálico do grupo dos fosfatos insolúveis, grup[illegible]gura 17.22). Ele, conseqüentemente, testa sua a[illegible] diretamente com $(NH_4)_2HPO_4$, pulando testes a[illegible]res para os íons metálicos nos grupos 1, 2 e 3. E[illegible]va um precipitado e conclui que um íon met[illegible] grupo 4 de fato está presente. Por que essa é p[illegible]mente uma conclusão errada?

Exercícios adicionais

17.63 O ácido furóico ($HC_5H_3O_3$) tem valor de K_a de $6{,}76 \times 10^{-4}$ a 25 °C. Calcule o pH a 25 °C de **(a)** uma solução formada pela adição de 35,0 g de ácido furóico e 30,0 g de furoato de sódio ($NaC_5H_3O_3$) em água suficiente para formar 0,250 L de solução; **(b)** uma solução formada pela mistura de 30,0 mL de 0,250 mol/L de $HC_5H_3O_3$ e 20,0 mL de 0,22 mol/L de $NaC_5H_3O_3$ e diluída para um volume total de 125 mL; **(c)** uma solução preparada pela adição de 50,0 mL de uma solução de 1,65 mol/L de NaOH a 0,500 L de 0,0850 mol/L de $HC_5H_3O_3$.

17.64 Um determinado composto orgânico usado como um indicador para reações ácido–base existe em solução aquosa à medida que concentrações iguais da forma ácida, HB, e da forma básica, B^-, se formam, a um pH de 7,80. Qual é o pK_a para a forma ácida desse indicador, HB?

17.65 O indicador ácido–base verde de bromocresol é um ácido fraco. As formas ácida amarela e básica azul do indicador estão presentes em concentrações igua[illegible] solução quando o pH é 4,68. Qual é o pK_a p[illegible] de bromocresol?

17.66 Quantidades iguais das soluções de 0,100 mo[illegible] ácido HA e uma base B são misturadas. O pH [illegible]ção resultante é 9,2. **(a)** Escreva a equação de [illegible] e a expressão da constante de equilíbrio para [illegible] entre HA e B. **(b)** Se K_a para HA é $8{,}0 \times 10^{-5}$, qu[illegible]lor da constante de equilíbrio para a reação e[illegible] B? **(c)** Qual é o valor de K_b para B?

17.67 Dois tampões são preparados pela adição de [illegible]des de matéria iguais de ácido fórmico (HCH[illegible]mato de sódio ($NaCHO_2$) em água sufic[illegible] perfazer 1,00 L de solução. O tampão A é [illegible] usando 1,00 mol de ácido fórmico e 1,00 mol d[illegible] de sódio. O tampão B é preparado usando [illegible] de cada um. **(a)** Calcule o pH para cada tamp[illegible]que por que eles são iguais. **(b)** Qual tamp[illegible]

maior capacidade de tampão? Justifique sua resposta. **(c)** Calcule a variação no pH para cada tampão com a adição de 1,0 mL de 1,00 mol/L de HCl. **(d)** Calcule a variação no pH para cada tampão com a adição de 10 mL de 1,00 mol/L de HCl. **(e)** Discuta suas respostas para os itens (c) e (d) com base em sua resposta para o item (b).

17.68 Suponha que você precise de um tampão a um pH = 8,6. Usando o Apêndice D, selecione no mínimo dois pares ácido–base diferentes que seriam apropriados. Descreva a composição dos tampões.

17.69 Um bioquímico precisa de 750 mL de um tampão ácido acético–acetato de sódio com pH 4,50. Dispõe-se de acetato de sódio ($NaC_2H_3O_2$) sólido e ácido acético glacial ($HC_2H_3O_2$). O ácido acético glacial é 99% de $HC_2H_3O_2$ em massa e tem densidade de 1,05 g/mL. Se o tampão tem de ser 0,20 mol/L de $HC_2H_3O_2$, quantos gramas de $NaC_2H_3O_2$ e quantos mililitros de ácido acético glacial devem ser usados?

17.70 Uma amostra de 0,2140 g de um ácido monoprótico desconhecido foi dissolvida em 25,0 mL de água e titulada com 0,0950 mol/L de NaOH. O ácido necessita de 27,4 mL de base para atingir o ponto de equivalência. **(a)** Qual é a massa molar do ácido? **(b)** Após a adição de 15,0 mL de base na titulação, encontra-se que o pH é 6,50. Qual é o K_a para o ácido desconhecido?

17.71 Mostre que o pH a meio caminho do ponto de equivalência de um ácido fraco com uma base forte (onde o volume de base adicionado é a metade do volume necessário para atingir o ponto de equivalência) é igual ao pK_a para o ácido.

17.72 O hidrogenoftalato de potássio, geralmente abreviado como KHP, pode ser obtido em alta pureza e é usado para determinar as concentrações de soluções de bases fortes. As bases fortes reagem com o íon hidrogenoftalato como segue:

$$HP^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + P^{2-}(aq)$$

A massa molar de KHP é 204,2 g/mol e K_a para o íon HP^- é $3,1 \times 10^{-6}$. **(a)** Se um experimento de titulação começa com 0,4885 g de KHP e tem um volume final de aproximadamente 100 mL, qual indicador da Figura 16.7 seria o mais apropriado? **(b)** Se a titulação necessita de 38,55 mL de uma solução de NaOH para atingir o ponto final, qual é a concentração da solução de NaOH?

17.73 Se 40,0 mL de 0,100 mol/L de Na_2CO_3 é titulada com 0,100 mol/L de HCl, calcule: **(a)** o pH no início da titulação; **(b)** o volume de HCl necessário para atingir o primeiro ponto de equivalência e as espécies predominantes presentes nesse ponto; **(c)** o volume de HCl necessário para atingir o segundo ponto de equivalência e as espécies predominantes nesse ponto; **(d)** o pH no segundo ponto de equivalência.

17.74 Um ácido fraco hipotético, HA, foi combinado com NaOH nas seguintes proporções: 0,20 mol de HA, 0,080 mol de NaOH. A mistura foi diluída para um volume total de 1,0 L e o pH, medido. **(a)** Se o pH = 4,80, qual é o pK_a do ácido? **(b)** Qual quantidade de matéria adicional de NaOH deveria ser adicionada para o pH da solução aumentar para 5,00?

[17.75] Qual é o pH de uma solução preparada pela mistura de 0,30 mol de NaOH, 0,25 mol de Na_2HPO_4 e 0,20 mol de H_3PO_4 com água e diluída para 1,0 L?

17.76 Você tem soluções de 1,0 mol/L de H_3PO_4 e de NaOH. Descreva como você prepararia uma solução-tampão de pH = 7,20 com a mais alta capacidade de tampão possível a partir desses reagentes. Descreva a composição do tampão.

[17.77] Suponha que você queira fazer um experimento fisiológico que requeira um pH tampão de 6,5. Você descobre que o organismo com o qual está trabalhando não é sensível ao ácido fraco H_2X ($K_{a1} = 2 \times 10^{-[illegible]}$; $K_{a2} = 5,0 \times 10^{-[illegible]}$), ou aos seus sais de sódio. Você tem disponível uma solução de 1,0 mol/L desse ácido e uma solução de 1,0 mol/L de NaOH. Quanto da solução de NaOH deve ser adicionado a 1,0 L de ácido para fornecer um tampão a 6,50? (Ignore qualquer variação de volume.)

[17.78] Quantos microlitros de solução de 1,000 mol/L de NaOH devem ser adicionados a 25,00 mL de uma solução de ácido lático ($HC_3H_5O_3$) para produzir um tampão com pH = 3,75?

17.79 Para cada par de compostos, use os valores de K_{ps} para determinar qual tem a maior solubilidade molar: **(a)** CdS ou CuS; **(b)** $PbCO_3$ ou $BaCrO_4$; **(c)** $Ni(OH)_2$ ou $NiCO_3$; **(d)** AgI ou Ag_2SO_4.

17.80 Uma solução saturada de $Mg(OH)_2$ em água tem pH de 10,38. Estime K_{ps} para esse composto.

17.81 Qual concentração de Ca^{2+} permanece em solução após CaF_2 ter sido precipitado de uma solução de 0,20 mol/L de F^- a 25 °C?

17.82 A constante do produto de solubilidade para o permanganato de bário, $Ba(MnO_4)_2$, é $2,5 \times 10^{-10}$. Suponha que $Ba(MnO_4)_2$ sólido esteja em equilíbrio com uma solução de $KMnO_4$. Qual a concentração de $KMnO_4$ necessária para estabelecer uma concentração de $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L para o íon Ba^{2+} em solução?

17.83 Calcule a razão entre $[Ca^{2+}]$ e $[Fe^{2+}]$ em um lago no qual a água está em equilíbrio com depósitos tanto de $CaCO_3$ quanto de $FeCO_3$, supondo que a água é ligeiramente básica e que a hidrólise do íon carbonato pode, conseqüentemente, ser ignorada.

[17.84] Os produtos de solubilidade de $PbSO_4$ e $SrSO_4$ são $6,3 \times 10^{-7}$ e $3,2 \times 10^{-7}$, respectivamente. Quais são os valores de $[SO_4^{2-}]$, $[Pb^{2+}]$ e $[Sr^{2+}]$ em uma solução em equilíbrio com ambas as substâncias?

[17.85] Qual pH de uma solução-tampão é necessário para fornecer concentração de Mg^{2+} de $3,0 \times 10^{-2}$ mol/L em equilíbrio com oxalato de magnésio sólido?

[17.86] O valor de K_{ps} para $Mg_3(AsO_4)_2$ é $2,1 \times 10^{-20}$. O íon AsO_4^{3-} é derivado de um ácido fraco, H_3AsO_4 (pK_{a1} = 2,22; pK_{a2} = 6,98; pK_{a3} = 11,50). Quando se pediu para calcular a solubilidade molar de $Mg_3(AsO_4)_2$ em água, um estudante usou a expressão de K_{ps} e supôs que $[Mg^{2+}] = 1,5[AsO_4^{3-}]$. Por que ele cometeu esse erro?

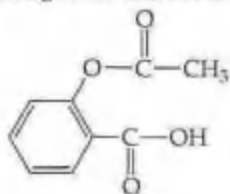
[17.87] O produto de solubilidade para $Zn(OH)_2$ é $3,0 \times 10^{-[illegible]}$. A constante de formação para o hidroxo-complexo $Zn(OH)_4^{2-}$, é $4,6 \times 10^{17}$. Qual é a concentração de OH^- necessária para dissolver 0,015 mol de $Zn(OH)_2$ em um litro de solução?

Exercícios cumulativos

17.88 (a) Escreva a equação iônica líquida para a reação que ocorre quando uma solução de ácido clorídrico (HCl) for misturada com uma solução de formato de sódio ($NaCHO_2$). **(b)** Calcule a constante de equilíbrio para essa reação. **(c)** Calcule as concentrações no equilíbrio de Na^+, Cl^-, H^+, CHO_2^- e $HCHO_2$ quando 50,0 mL de 0,15 mol/L de HCl são misturados com 50,0 mL de 0,15 mol/L de $NaCHO_2$.

17.89 **(a)** Uma amostra de 0,1044 g de um ácido monoprótico desconhecido necessita de 22,10 mL de NaOH 0,0500 mol/L para atingir o ponto final. Qual é a massa molecular do ácido desconhecido? **(b)** À medida que o ácido for titulado, o pH da solução após a adição de 11,05 mL da base é 4,89. Qual é o K_a para o ácido? **(c)** Usando o Apêndice D, sugira a identidade do ácido. Tanto a massa molecular quanto o valor de K_a estão de acordo com sua escolha?

17.90 Uma amostra de 7,5 L de gás de NH_3 a 22 °C e 735 torr é borbulhada em 0,50 L de uma solução de 0,40 mol/L de HCl. Supondo que todo o NH_3 dissolve-se e que o volume da solução permanece 0,50 L, calcule o pH da solução resultante.

17.91 A aspirina tem a seguinte fórmula estrutural:

Na temperatura corporal (37 °C), K_a da aspirina é igual a 3×10^{-5}. Se dois comprimidos de aspirina, cada um com uma massa de 325 mg, são dissolvidos em um estômago cheio, cujo volume é 1 L e cujo pH é 2, qual porcentagem da aspirina está na forma de moléculas neutras?

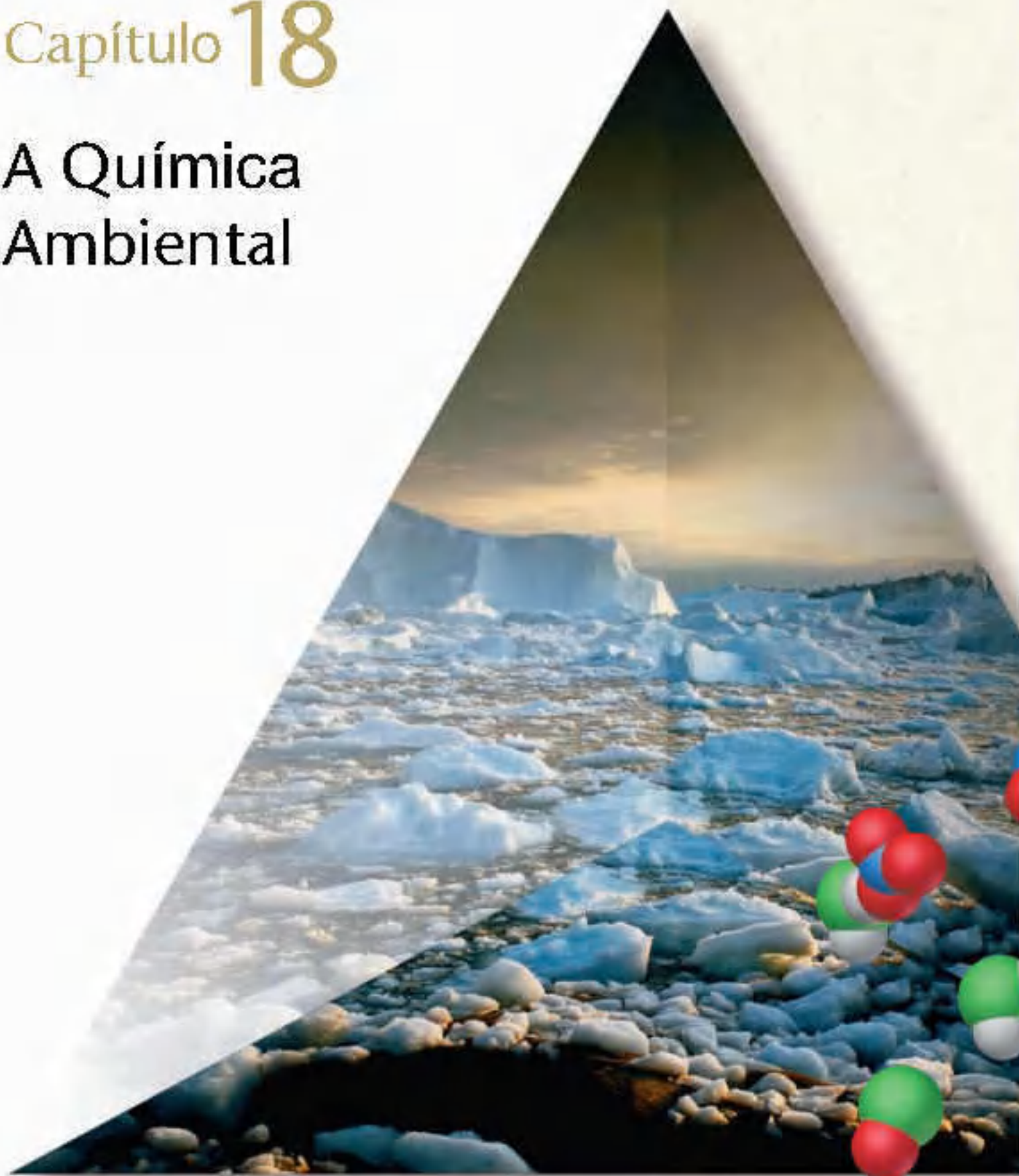
17.92 Qual é o pH a 25 °C da água saturada com CO_2 à pressão parcial de 1,10 atm? A constante da lei de Henry para CO_2 a 25 °C é $3,1 \times 10^{-2}$ mol/L atm. CO_2 é um óxido ácido, reagindo com H_2O para formar H_2CO_3.

17.93 A pressão osmótica de uma solução saturada de sulfato de estrôncio a 25 °C é 21 torr. Qual é o produto de solubilidade desse sal a 25 °C?

17.94 Uma concentração de 10–100 partes por bilhão (em massa) de Ag^+ é um desinfetante eficiente em piscinas. Entretanto, se a concentração ultrapassa essa taxa, Ag^+ pode causar efeitos colaterais à saúde. Uma maneira de manter uma concentração apropriada de Ag^+ é adicionar um sal ligeiramente solúvel à piscina. Usando os valores de K_{ps} do Apêndice D, calcule a concentração no equilíbrio de Ag^+ em partes por bilhão que existiria em equilíbrio com: **(a)** AgCl; **(b)** AgBr; **(c)** AgI.

[17.95] A fluoretação da água potável é empregada em muitos lugares para ajudar na prevenção de cáries dentárias. Em geral a concentração do íon F^- é ajustada em aproximadamente 1 ppb. Alguns abastecedores de água são também 'duros', isto é, contêm determinados cátions como Ca^{2+}, que interfere com a ação do sabão. Considere um caso em que a concentração de Ca^{2+} é 8 ppb. Um precipitado de CaF_2 poderia se formar sob essas condições? (Faça quaisquer aproximações necessárias.)

Capítulo 18

A Química Ambiental

18.1 Atmosfera da Terra

Como a maioria de nós nunca esteve muito longe da superfície da Terra, tendemos a tomar por certo as muitas maneiras nas quais a atmosfera determina o ambiente no qual vivemos. Nesta seção examinaremos algumas das importantes características da atmosfera do planeta.

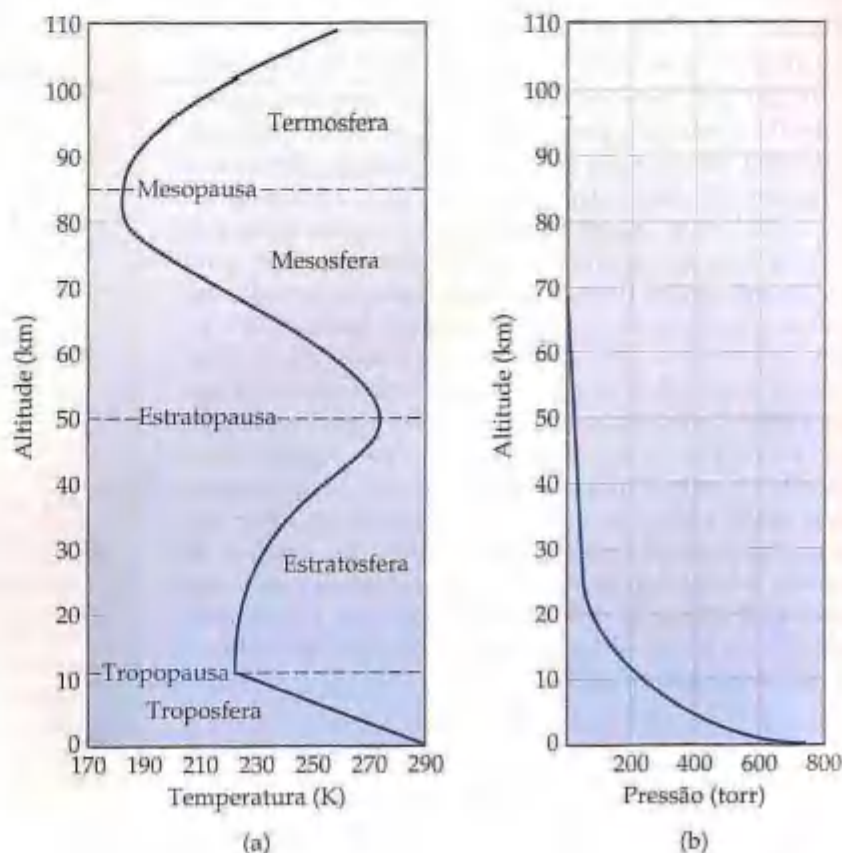
A temperatura da atmosfera varia de modo complexo como uma função da altitude, na forma mostrada na Figura 18.1(a). A atmosfera é dividida em quatro regiões baseadas nesse perfil de temperatura. Exatamente acima da superfície, na **troposfera**, a temperatura normalmente diminui com o aumento da altitude, atingindo um mínimo de 215 K a aproximadamente 12 km. Praticamente todos nós vivemos na troposfera. Ventos uivantes e brisas fracas, chuva, céus azuis — tudo o que normalmente pensamos como 'clima' — ocorrem nessa região. Os aviões a jato normalmente voam a uma altura aproximada de 10 km acima da Terra, uma altitude próxima do limite superior da troposfera, que chamamos *tropopausa*.

Acima da tropopausa a temperatura aumenta com a altitude, atingindo máxima de aproximadamente 275 K a aproximadamente 50 km. Essa região é chamada **estratosfera**. Além da estratosfera estão a *mesosfera* e a *termosfera*. Observe na Figura 18.1 que os extremos da temperatura que formam as bordas para cada região são denominados pelo sufixo-*pausa*. Os limites são importantes porque os gases se misturam em outras camadas de madeira relativamente lenta. Por exemplo, os gases poluentes gerados na troposfera encontram seus caminhos dentro da estratosfera muito lentamente.

Diferentemente das variações de temperatura que ocorrem na atmosfera, a pressão da atmosfera diminui de maneira regular com o aumento da elevação, como mostrado na Figura 18.1(b). A pressão atmosférica cai muito mais rapidamente a elevações mais baixas do que elevações mais altas por causa da compressibilidade da atmosfera. Assim, a pressão diminui de um valor médio de 760 torr (101 kPa) no nível do mar para $2,3 \times 10^{-3}$ torr ($3,1 \times 10^{-4}$ kPa) a 100 km, para apenas $1,0 \times 10^{-6}$ torr ($1,3 \times 10^{-7}$ kPa) a 200 km. A troposfera e a estratosfera juntas respondem por 99,9% da massa da atmosfera, com 75% da massa sendo da troposfera.

Composição da atmosfera

A atmosfera é um sistema extremamente complexo. As respectivas temperatura e pressão variam sobre uma faixa larga com a altitude, como acabamos de ver. A atmosfera é bombardeada pela radiação e por partículas ener-

Figura 18.1 (a) Variações de temperatura na atmosfera a altitudes abaixo de 110 km. (b) Variações na pressão atmosférica com a altitude. A 80 km a pressão é aproximadamente 0,01 torr.

físicas do Sol. Essa barragem de energia tem efeitos químicos profundos, especialmente nos limites mais externos da atmosfera (Figura 18.2). Além disso, devido ao campo gravitacional da Terra, os átomos e as moléculas mais leves tendem a subir para o topo. Como resultado de todos esses fatores, a composição da atmosfera não é uniforme.

A Tabela 18.1 mostra a composição em fração em quantidade de matéria do ar seco próximo do nível do mar. Apesar de traços de muitas substâncias estarem presentes, N_2 e O_2 constituem aproximadamente 99% de toda a atmosfera. Os gases nobres e CO_2 constituem a maioria do restante.

Quando se fala de constituintes em traços de substâncias, normalmente usamos *partes por milhão* (ppm) como unidade de concentração. Quando aplicada a soluções aquosas, partes por milhão refere-se a gramas de substância por milhões de gramas de solução. (Seção 13.2) Ao lidar com gases, no entanto, uma parte por milhão refere-se à parte por *volume* em unidades de 1 milhão de volume do todo. Como o volume (V) é proporcional à quantidade de gás (n) pela equação de gás ideal ($PV = nRT$), a fração de volume e a fração em quantidade de matéria são as mesmas. Portanto, 1 ppm de um constituinte em traço da atmosfera corresponde a 1 mol do constituinte em 1 milhão de mols de gás total, isto é, a concentração em ppm é igual à fração em quantidade de matéria multiplicada por 10^6. A Tabela 18.1 relaciona a fração em quantidade de matéria de CO_2 na atmosfera como 0,000375. Sua concentração em ppm é $0{,}000375 \times 10^6 = 375$ ppm.

Antes de considerarmos os processos químicos que ocorrem na atmosfera, vamos revisar algumas propriedades químicas importantes dos dois principais componentes da atmosfera, N_2 e O_2. Lembre-se de que a molécula de N_2 possui uma ligação tripla entre os átomos de nitrogênio. (Seção 8.3) Essa ligação muito forte é basicamente responsável pela reatividade muito baixa de N_2, que sofre reação apenas sob condições extremas. A energia de ligação em O_2 (495 kJ/mol) é muito mais baixa que a energia para N_2 (941 kJ/mol), portanto O_2 é muito mais reativo que N_2. O oxigênio reage com muitas substâncias para formar óxidos. Os óxidos dos não-metais, por exemplo SO_2, geralmente formam soluções ácidas quando dissolvidos em água. Os óxidos de metais ativos, por exemplo CaO, formam soluções básicas quando dissolvidos em água. (Seção 7.6)

Figura 18.2 A aurora boreal ou luzes do norte. Essa exibição luminosa no céu do norte é produzida por colisões de elétrons em alta velocidade e prótons do Sol com moléculas de ar. As partículas carregadas são transportadas em canais no sentido das regiões polares pelo campo magnético da Terra.

TABELA 18.1 Composição do ar seco próximo do nível do mar

Componente*	Teor (fração em quantidade de matéria)	Massa molar
Nitrogênio	0,78084	28,013
Oxigênio	0,20948	31,998
Argônio	0,00934	39,948
Dióxido de carbono	0,000375	44,0099
Neônio	0,00001818	20,183
Hélio	0,00000524	4,003
Metano	0,000002	16,043
Criptônio	0,00000114	83,80
Hidrogênio	0,0000005	2,0159
Óxido nitroso	0,0000005	44,0128
Xenônio	0,000000087	131,30

* Ozônio, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, amônia e monóxido de carbono estão presentes como gases em níveis de traços em quantidades variáveis.

COMO FAZER 18.1

Qual é a concentração (em partes por milhão) de vapor de água em uma amostra de ar se a pressão parcial da água for 0,80 torr e a pressão total de ar for 735 torr?

Solução

Análise e Planejamento: dadas a pressão parcial do vapor de água e a pressão total de uma amostra de ar, lembre-se de que a pressão parcial de certo componente de uma mistura de gases é determinada pelo produto de sua fração em quantidade de matéria e a pressão total da mistura. (Seção 10.6)

$$P_{H_2O} = X_{H_2O}Pt$$

Resolução: achando a fração em quantidade de matéria do vapor de água na mistura, X_{H_2O}, obtemos:

$$X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_t} = \frac{0{,}80 \text{ torr}}{735 \text{ torr}} = 0{,}0011$$

A concentração em ppm é a fração em quantidade de matéria multiplicada por 10^6:

$$0{,}0011 \times 10^6 = 1.100 \text{ ppm}$$

PRATIQUE

Conclui que a concentração de CO em uma amostra de ar é 4,3 ppm. Qual é a pressão parcial de CO se a pressão total do ar é 695 torr?

Resposta: $3{,}0 \times 10^{-3}$ torr

18.2 Regiões externas da atmosfera

Apesar da parte externa da atmosfera, além da estratosfera, conter somente uma pequena fração da massa atmosférica, ela forma a defesa externa contra a precipitação de radiação e de partículas de alta energia que bombardeiam continuamente a Terra. À proporção que isso ocorre, as moléculas e os átomos da atmosfera externa sofrem variações químicas.

Fotodissociação

O Sol emite energia radiante em uma faixa larga de comprimentos de onda. As radiações de comprimentos de onda mais curtas, de energia mais alta na faixa do ultravioleta do espectro, são suficientemente energéticas para provocar variações químicas. Lembre-se de que a radiação eletromagnética pode ser imaginada como um feixe de fótons. (Seção 6.2) A energia de cada fóton é determinada pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a freqüência da radiação. Para uma variação química ocorrer quando a radiação atinge a atmosfera da Terra, duas condições devem ser satisfeitas. Em primeiro lugar, devem existir fótons com energia suficiente para efetuar qualquer processo químico considerado. Em segundo, as moléculas devem absorver esses fótons. Quando essas exigências são satisfeitas, a energia dos fótons é convertida em alguma outra forma de energia dentro da molécula.

A quebra de uma ligação química resultante da absorção de um fóton por uma molécula é chamada **fotodissociação**. Esse processo não forma íons. A quebra da ligação deixa metade dos elétrons em cada um dos dois átomos formar duas partículas neutras.

Um dos processos mais importantes que ocorrem na atmosfera externa acima de aproximadamente 120 km de elevação é a fotodissociação da molécula de oxigênio:

$$O_2(g) + h\nu \longrightarrow 2O(g) \qquad [18.1]$$

A energia mínima necessária para provocar essa mudança é determinada pela energia de dissociação de O_2, 495 kJ/mol. Em "Como fazer 18.2" calculamos o fóton de comprimento de onda mais longo que tem energia suficiente para dissociar a molécula de O_2.

COMO FAZER 18.2

Qual é o comprimento de onda máximo de luz (em nanômetros) que tem energia suficiente por fóton para dissociar a molécula de O_2?

Solução

Análise e Planejamento: pede-se determinar o comprimento de onda de um fóton que tem energia exatamente suficiente para quebrar a ligação O — O em O_2. Primeiro precisamos calcular a energia necessária para quebrar a ligação O — O em uma molécula, em seguida, encontrar o comprimento de onda de um fóton dessa energia.

Resolução: a energia de dissociação de O_2 é 495 kJ/mol. Usando esse valor, podemos calcular a quantidade de energia necessária para quebrar a ligação em uma única molécula de O_2:

$$\left(495 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ molécula}}\right) = 8{,}22 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Em seguida usamos a relação de Planck, $E = h\nu$, para calcular a freqüência, ν, de um fóton que tem essa quantidade de energia:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8{,}22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 1{,}24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Finalmente, usamos a relação entre a freqüência e o comprimento de onda de luz (Seção 6.1) para calcular o comprimento de onda da luz:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \left(\frac{3{,}00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1{,}24 \times 10^{15} \text{ J s}}\right)\left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 242 \text{ nm}$$

Assim, a luz ultravioleta de comprimento de onda de 242 nm tem energia por fóton suficiente para fotodissociar uma molécula de O_2. Em virtude de a energia do fóton aumentar à medida que o comprimento de onda *diminui*, qualquer fóton de comprimento de onda *menor* que 242 nm terá energia suficiente para dissociar O_2.

PRATIQUE

A energia de ligação em N_2 é 941 kJ/mol (Tabela 8.4). Qual é o comprimento de onda de fóton mais curto que tem energia suficiente para dissociar N_2?

Resposta: 127 nm

Felizmente para nós, O_2 absorve muito da radiação de energia mais alta, de comprimento de onda mais curto do espectro solar antes que ela atinja a atmosfera mais baixa. Conforme O_2 faz isso, o oxigênio atômico, O, é formado. A elevações mais altas, a dissociação de O_2 é muito extensiva. A 400 km, por exemplo, apenas 1% do oxigênio está na forma de O_2; os outros 99% é oxigênio atômico. A 130 km, O_2 e O estão exatamente em abundância iguais. Abaixo de 130 km, O_2 é mais abundante que O.

A energia de dissociação da ligação de N_2 é muito alta (Tabela 8.4). Como mostrado em "Pratique 18.2", apenas fótons de comprimento de onda muito curto possuem energia suficiente para dissociar N_2. Além disso, N_2 não absorve rapidamente os fótons, mesmo quando eles possuem energia suficiente. Como resultado, muito pouco nitrogênio atômico é formado na atmosfera externa pela dissociação do N_2.

Fotoionização

Em 1901, Guglielmo Marconi recebeu um sinal de rádio em St. John's, Newfoundland, que tinha sido transmitido de Land's End, Inglaterra, em torno de 2.900 km de distância. Uma vez que se pensava que as ondas de rádio se moviam em linhas retas, tinha sido suposto que a comunicação por rádio a longas distâncias na Terra seria impossível. O experimento bem-sucedido de Marconi sugeriu que a atmosfera da Terra de alguma forma afetava substancialmente a propagação das ondas de rádio. Essa descoberta levou a estudos intensos da atmosfera externa. Por volta de 1924, estabeleceu-se a existência de elétrons na atmosfera externa por meio de estudos experimentais.

Para cada elétron presente na atmosfera externa, deve haver um íon correspondente carregado positivamente. Os elétrons na atmosfera externa resultam principalmente da **fotoionização** de moléculas, causada pela radiação solar. A fotoionização ocorre quando uma molécula absorve radiação e a energia absorvida provoca a perda de um elétron. Conseqüentemente, para a fotoionização ocorrer, a molécula deve absorver um fóton; este deve ter energia suficiente para remover um elétron.

TABELA 18.2 Processos de ionização, energia de ionização e comprimentos de onda máximos capazes de provocar a ionização

Processo	Energia de ionização (kJ/mol)	$\lambda_{máx}$ (nm)
$N_2 + h\nu \longrightarrow N_2^+ + e^-$	1.495	80,1
$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + e^-$	1.205	99,3
$O + h\nu \longrightarrow O^+ + e^-$	1.313	91,2
$NO + h\nu \longrightarrow NO^+ + e^-$	890	134,5

Alguns dos mais importantes processos de ionização que ocorrem na atmosfera externa acima de aproximadamente 90 km são mostrados na Tabela 18.2, com as energias de ionização e $\lambda_{máx}$, o comprimento de onda máximo de um fóton capaz de provocar a ionização. Os fótons com energias suficientes para provocar a ionização têm comprimentos de onda na região de alta energia do ultravioleta. Esses comprimentos de onda são completamente filtrados da radiação que atinge a Terra porque são absorvidos pela atmosfera externa.

18.3 O ozônio na parte superior da atmosfera

Enquanto N_2, O_2 e O absorvem fótons com comprimentos de onda mais curtos que 240 nm, o ozônio é o absorvedor chave de fótons com comprimentos de onda de 240 a 310 nm. Vamos considerar como o ozônio se forma na atmosfera externa e como ele absorve fótons.

Abaixo de uma altitude de 90 km, a maioria da radiação de comprimento de onda mais curto capaz de fotoionização foi absorvida. Entretanto, a radiação capaz de dissociar a molécula de O_2 é suficientemente intensa para a fotodissociação de O_2 (Equação 18.1) para permanecer importante à altitude baixa de 30 km. Na região entre 30 e 90 km, a concentração de O_2 é muito maior que a concentração de oxigênio atômico. Em conseqüência, os átomos de O que se formam nessa região sofrem colisões freqüentes com as moléculas de O_2, resultando na formação de ozônio, O_3:

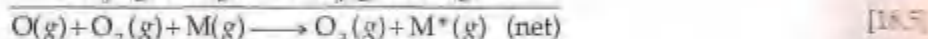
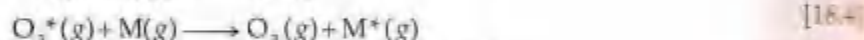
$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3^*(g) \qquad [18.2]$$

O asterisco sobre O_3 significa que a molécula de ozônio contém excesso de energia. A reação de O com O_2 para formar O_3^* libera 105 kJ/mol. Essa energia deve ser transferida da molécula de O_3^* em um período muito curto de tempo, ou ela simplesmente se desintegrará em O_2 e O — uma decomposição que é o inverso do processo pelo qual O_3^* é formado.

Uma molécula de O_3^* rica em energia pode liberar seu excesso de energia colidindo com outro átomo ou molécula e transferindo parte do excesso de energia para ela. Vamos representar o átomo ou a molécula com qual a O_3^* colide como M. (Geralmente M é N_2 ou O_2 porque essas são as moléculas mais abundantes.) A formação de O_3^* e a transferência do excesso de energia para M são resumidas pelas seguintes equações:

$$O(g) + O_2(g) \rightleftharpoons O_3^*(g) \qquad [18.3]$$

$$O_3^*(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.4]$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \quad \text{(net)} \qquad [18.5]$$

A velocidade na qual O_3 se forma de acordo com as equações 18.3 e 18.4 depende de dois fatores que variam em sentidos opostos com o aumento da altitude. Primeiro, a formação de O_3^*, de acordo com a Equação 18.3, depende da presença de átomos de O. A baixas altitudes a maioria da radiação energética suficiente para dissociar O_2 já foi absorvida; portanto, a formação de O é favorecida a altas altitudes. Segundo, tanto a Equação 18.3 quanto a 18.4 dependem das colisões moleculares. Entretanto, a concentração de moléculas é maior a baixas altitudes, de forma que as colisões entre O e O_2 (Equação 18.3) e entre O_3^* e M (Equação 18.4) são ambas maiores a altitudes mais baixas. Uma vez que esses processos variam com a altitude em sentidos opostos, a velocidade mais alta da formação de O_3 ocorre em uma banda a uma altitude de aproximadamente 50 km, próxima à estratosfera (Figura 18.1(a)). No total, 90% do ozônio da Terra é encontrado na estratosfera, entre altitudes de 10 e 50 km.

Uma vez formada, a molécula de ozônio não dura muito. O ozônio é capaz de absorver a radiação solar, que o decompõe de volta em O_2 e O. Como só 105 kJ/mol são necessários para esse processo, os fótons de comprimentos de onda mais curtos que 1.140 nm são suficientemente energéticos para fotodissociar O_3. Entretanto, as mais fortes

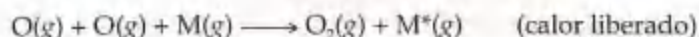
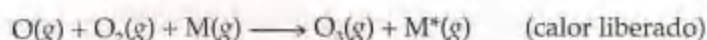
mais importantes absorções são realizadas pelos fótons entre 200 e 310 nm. Se não fosse pela camada de ozônio na estratosfera, esses fótons de alta energia penetrariam na superfície da Terra. A vida animal e vegetal como conhecemos não poderia sobreviver na presença dessas radiações de alta energia. O 'escudo de ozônio' é, portanto, essencial para nosso bem-estar. Entretanto, as moléculas de ozônio que formam esse escudo essencial contra a radiação representam apenas uma minúscula fração dos átomos de oxigênio presentes na estratosfera porque eles são continuamente destruídos à proporção que são formados.

A fotodecomposição do ozônio inverte a reação que o forma. Assim, temos um processo cíclico de formação e decomposição do ozônio, resumido como segue:

$$O_2(g) + h\nu \longrightarrow O(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \quad \text{(calor liberado)}$$

$$O_3(g) + h\nu \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

$$O(g) + O(g) + M(g) \longrightarrow O_2(g) + M^*(g) \quad \text{(calor liberado)}$$

O primeiro e o terceiro processos são fotoquímicos; eles usam um fóton solar para iniciar a reação química. O segundo e o quarto processos são reações químicas exotérmicas. O resultado líquido de todos os quatro processos é um ciclo no qual a energia solar radiante é convertida em energia térmica. O ciclo do ozônio na estratosfera é responsável pelo aumento da temperatura que atinge seu máximo na estratopausa, como ilustrado na Figura 18.1.

O esquema descrito para a formação e a decomposição das moléculas de ozônio explica alguns, mas nem todos, dos fatos sobre a camada de ozônio. Ocorrem muitas reações químicas que envolvem outras substâncias que não apenas o oxigênio. Além disso, os efeitos de turbulência e ventos que misturam a estratosfera devem ser considerados. Resulta uma imagem muito complicada. O resultado como um todo da formação do ozônio e reações de remoção, acopladas com a turbulência atmosférica e outros fatores, é produzir um perfil de ozônio na atmosfera externa como mostrado na Figura 18.3.

Diminuição da camada de ozônio

Em 1995 o Prêmio Nobel de Química foi dado a F. Sherwood Rowland, Mario Molina e Paul Crutzen por seus estudos da diminuição do ozônio na estratosfera. Em 1970 Crutzen mostrou que os óxidos de nitrogênio naturais destruíam cataliticamente o ozônio. Rowland e Molina identificaram em 1974 que o cloro dos **clorofluorocarbonos** (CFCs) podem diminuir a camada de ozônio, que protege a superfície da Terra da radiação ultravioleta danosa. Essas substâncias, principalmente $CFCl_3$ (Freon-11™) e CF_2Cl_2 (Freon-12™), tinham sido bastante utilizadas como propelentes em latas *spray*, como gases refrigerantes e de condicionadores de ar e como agentes espumantes para plásticos. Eles são virtualmente não-reativos na atmosfera mais baixa. Além disso, são relativamente insolúveis em água e, por isso, não são removidos da atmosfera pela chuva ou por dissolução nos oceanos. Infelizmente, a falta de reatividade que os tornou comercialmente úteis também permite que eles sobrevivam na atmosfera e difun-

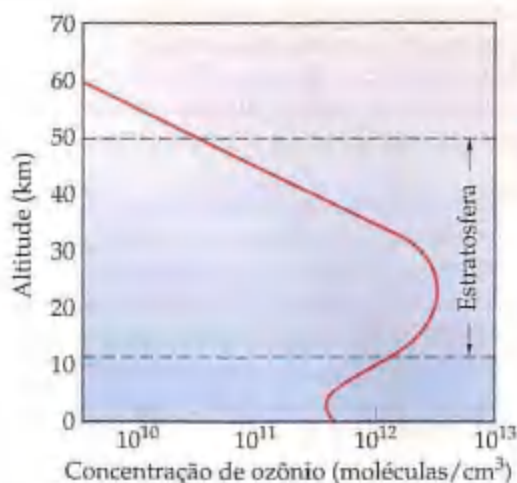
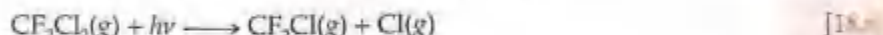



Figura 18.3 Variação na concentração de ozônio na atmosfera, como função da altitude.

dam-se eventualmente para a estratosfera. Estima-se que vários milhões de toneladas de clorofluorocarbonos estejam presentes agora na atmosfera.

À medida que os CFCs difundem-se na estratosfera, são expostos à radiação de alta energia, que pode provocar a fotodissociação. As ligações C — Cl são consideravelmente mais fracas que as ligações C — F (Tabela 8.4). Como resultado, os átomos livres de cloro são formados rapidamente na presença de luz com comprimentos de onda na faixa de 190 a 225 nm, como mostrado na seguinte equação para Freon-12™:

$$CF_2Cl_2(g) + h\nu \longrightarrow CF_2Cl(g) + Cl(g) \quad [18.6]$$

Os cálculos sugerem que a formação do átomo de cloro ocorre a velocidade maior à altitude de aproximadamente 30 km.

O cloro atômico reage rapidamente com o ozônio para formar monóxido de cloro (ClO) e oxigênio molecular (O_2):

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g) \quad [18.7]$$

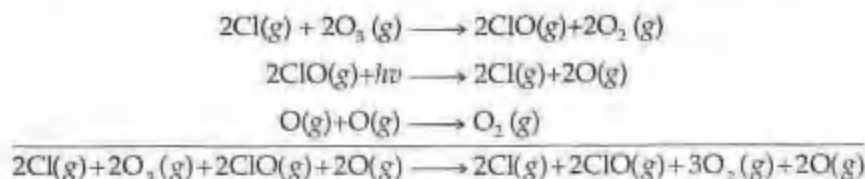
A Equação 18.7 segue uma lei de velocidade de segunda ordem com constante de velocidade muito grande:

$$\text{Velocidade} = k[Cl][O_3] \qquad k = 7{,}2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} \text{ a } 298 \text{ K} \quad [18.8]$$

Sob determinadas condições ClO gerado na Equação 18.7 *pode reagir para regenerar átomos livres de Cl*. Uma maneira de isso poder acontecer é pela fotodissociação de ClO:

$$ClO(g) + h\nu \longrightarrow Cl(g) + O(g) \quad [18.9]$$

Os átomos de Cl gerados na Equação 18.9 podem reagir com mais O_3, de acordo com a Equação 18.7. Essas duas equações formam um ciclo para o átomo de Cl — decomposição catalisada de O_3 em O_2, como quando somamos as equações da seguinte maneira:

$$\begin{array}{r} 2Cl(g) + 2O_3(g) \longrightarrow 2ClO(g) + 2O_2(g) \\ 2ClO(g) + h\nu \longrightarrow 2Cl(g) + 2O(g) \\ O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g) \\ \hline 2Cl(g) + 2O_3(g) + 2ClO(g) + 2O(g) \longrightarrow 2Cl(g) + 2ClO(g) + 3O_2(g) + 2O(g) \end{array}$$

A equação pode ser simplificada ao se eliminar espécies semelhantes de cada lado da equação para fornecer:

$$2O_3(g) \xrightarrow{Cl} 3O_2(g) \quad [18.10]$$

Figura 18.4 Mapa do ozônio total presente no Hemisfério Sul, de 16 de setembro de 2000, de um satélite em órbita. As diferentes tonalidades representam as várias concentrações de ozônio. A área central, que está sobre a Antártida, é a área de mais baixa concentração de ozônio.

Como a velocidade da Equação 18.7 aumenta linearmente com [Cl], a velocidade na qual o ozônio é destruído aumenta conforme a quantidade de átomos de Cl aumenta. Assim, quanto maior a quantidade de CFCs difundida na estratosfera, mais rápida a destruição da camada de ozônio. As velocidades de difusão das moléculas da troposfera para a estratosfera são lentas. Todavia, uma diminuição da camada de ozônio sobre o Pólo Sul já foi observada, especialmente durante os meses de setembro e outubro (Figura 18.4). Os cientistas encontraram também evidências de que o Pólo Norte sofre uma similar, mas menos pronunciada, perda de ozônio durante os últimos meses do inverno. Existe também crescente evidência de alguma diminuição em latitudes mais baixas.

Por causa dos problemas ambientais associados com os CFCs, medidas têm sido tomadas para limitar sua fabricação e uso. Uma das principais medidas foi a assinatura do Protocolo de Montreal em Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio, em 1987, no qual os países participantes concordaram em reduzir a produção de CFC. Limites mais severos foram acertados em 1992, quando representantes de aproximadamente cem países concordaram em banir a produção e o uso dos CFCs até 1996. Todavia, uma vez que os CFCs são não-reativos e porque difundem tão lentamente para a estratosfera, os cientistas estimam que a destruição da camada de ozônio continuará por muitos anos.

TABELA 18.3 Fontes e concentrações típicas de alguns constituintes atmosféricos secundários

Constituinte secundário	Fontes	Concentrações típicas
Dióxido de carbono, CO_2	Decomposição de matéria orgânica; liberação dos oceanos; combustão de combustíveis fósseis	375 ppm por toda a troposfera
Monóxido de carbono, CO	Decomposição de matéria orgânica; processos industriais; combustão de combustíveis fósseis	0,05 ppm em ar não-poluído; 1–50 ppm em áreas de tráfego urbano
Metano, CH_4	Decomposição de matéria orgânica; vazamento de gás natural	1,77 ppm por toda a troposfera
Óxido nítrico, NO	Descargas elétricas, combustão interna de motores; combustão de matéria orgânica	0,01 ppm em ar não-poluído; 0,2 ppm na névoa
Ozônio, O_3	Descargas elétricas; difusão da estratosfera; névoa fotoquímica	0 a 0,01 ppm em ar não-poluído; 0,5 ppm em névoa fotoquímica
Dióxido de enxofre, SO_2	Gases vulcânicos; incêndios em florestas; ação de bactérias; combustão de combustíveis fósseis; processos industriais	0 a 0,01 ppm em ar não-poluído; 0,1–2 ppm em ambiente urbano poluído

Que substâncias substituirão os CFCs? Até o momento as principais alternativas são os hidrofluorocarbonetos, compostos nos quais as ligações C—H substituem as ligações C—Cl dos CFCs. Um composto desse tipo atualmente utilizado é CH_2FCF_3, conhecido como HFC-134a. Mudar dos CFCs para alternativas como os HFCs é caro. Por exemplo, o custo para mudar os equipamentos de ar condicionado em prédios comerciais nos Estados Unidos para fazê-los compatíveis com os substitutos de CFC fica em torno de 2 bilhões de dólares norte-americanos. Além disso, os substitutos do CFC atual são menos eficientes em relação à refrigeração, necessitando de um pouco mais de energia para igualá-los, o que também aumentaria os custos do consumidor. Todavia, cientistas e criadores de diretrizes concluíram que os custos são necessários para proteger o ambiente.

18.4 A química e a troposfera

A troposfera consiste basicamente em N_2 e O_2, que juntos compreendem 99% da atmosfera da Terra no nível do mar (Tabela 18.1). Outros gases, apesar de presentes apenas em concentrações muito baixas, podem ter efeitos importantes no ambiente. A Tabela 18.3 relaciona as principais fontes e concentrações típicas de alguns dos constituintes secundários importantes da troposfera. Muitas dessas substâncias ocorrem tão-somente em ligeira extensão no ambiente natural, mas exibem concentrações muito mais altas em determinadas áreas como resultado de atividade humana. Nesta seção abordaremos as características mais importantes de algumas dessas substâncias e seus respectivos papéis químicos como poluentes do ar. Como veremos, muitas se formam como resultado direto ou indireto dos usos comuns de reações de combustão.

Compostos de enxofre e chuva ácida

Os compostos contendo enxofre estão presentes em certo grau em atmosferas naturais não-poluídas. Eles se originam da decomposição por bactérias de matéria orgânica, nos gases vulcânicos e de outras fontes relacionadas na Tabela 18.3. A concentração de compostos contendo enxofre na atmosfera resultante de fontes naturais é muito pequena, se comparada às concentrações construídas em ambientes urbanos e industriais como resultado de atividades humanas. Os compostos de enxofre, sobretudo o dióxido de enxofre, SO_2, estão entre os gases poluentes mais comuns, mais desagradáveis e prejudiciais. A Tabela 18.4 mostra as concentrações de vários gases poluentes em ambiente urbano *típico* (sem ser um ambiente particularmente afetado pela névoa). De acordo com esses dados, o nível de dióxido de enxofre é 0,08 ppm ou maior em aproximadamente metade do tempo. Essa concentração é consideravelmente mais baixa que a concentração de outros poluentes, em especial a do monóxido de carbono. Toda-

TABELA 18.4 Concentrações intermediárias de poluentes atmosféricos em uma atmosfera urbana típica

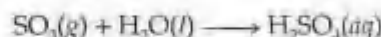
Poluente	Concentração (ppm)
Monóxido de carbono	10
Hidrocarbonetos	3
Dióxido de enxofre	0,08
Óxidos de nitrogênio	0,05
Oxidantes totais (ozônio e outros)	0,02

via, SO_2 é considerado o mais prejudicial à saúde entre os poluentes mostrados, especialmente para pessoas com dificuldades respiratórias.

As combustões do carvão e do petróleo respondem por aproximadamente 80% de SO_2 total liberado nos Estados Unidos. A extensão na qual as emissões de SO_2 são um problema nas queimas do carvão e do petróleo dependem do nível de concentração de enxofre. Alguns tipos de petróleo, como os do Oriente Médio, são relativamente baixos em enxofre, enquanto outros, como os da Venezuela, têm alto teor de enxofre. Por causa da preocupação sobre a poluição de SO_2, o petróleo com baixo teor de enxofre está com demanda maior, sendo, portanto, mais caro.

O carvão também varia em seus teores de enxofre. A maior parte de carvão do leste do Mississipi é relativamente alta em teor de enxofre, até 6% em massa. A maior parte do carvão dos estados do oeste norte-americano tem baixo teor de enxofre. Entretanto, esse carvão também tem baixo calor de combustão por unidade de massa de carvão, tornando a diferença no teor de enxofre por unidade de calor produzido não tão grande como geralmente se supõe.

Mais de 30 milhões de toneladas de SO_2 são liberadas na atmosfera nos Estados Unidos a cada ano. (Por comparação, a erupção do Monte Pinatubo nas Filipinas, em 1991, expeliu de 15 a 30 milhões de toneladas de SO_2 na atmosfera.) O dióxido de enxofre por si só é prejudicial tanto à saúde humana quanto à propriedade; além disso, SO_2 atmosférico pode ser oxidado a SO_3 por quaisquer dos vários diferentes caminhos (como a reação com O_2 ou O_3). Quando SO_3 se dissolve na água, produz ácido sulfúrico, H_2SO_4:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

Muitos efeitos ambientais atribuídos a SO_2 são na realidade responsabilidade de H_2SO_4.

A presença de SO_2 na atmosfera e o ácido sulfúrico que ele produz resultam no fenômeno da **chuva ácida**. (Os óxidos de nitrogênio, que formam ácido nítrico, também são contribuintes importantes da chuva ácida.) A água da chuva não contaminada é naturalmente ácida e, em geral, tem valor de pH em torno de 5,6. A fonte primária dessa acidez natural é CO_2, que reage com a água para formar ácido carbônico, H_2CO_3. Entretanto, a chuva ácida é mais ácida que a água da chuva normal e geralmente tem valor de pH em torno de 4. A acidez tem afetado muitos lagos no norte da Europa, dos Estados Unidos e do Canadá, reduzindo as populações de peixes, bem como afetando outras partes do ecossistema dentro dos lagos e nas florestas das redondezas.

FILME
Dióxido de carbono comporta-se como um ácido em água

O pH da maior parte das águas naturais contendo organismos vivos está entre 6,5 e 8,5. Para níveis de pH abaixo de 4,0, todos os vertebrados, a maioria dos invertebrados e muitos microorganismos são destruídos. Os lagos mais suscetíveis ao estrago são os de baixas concentrações de íons básicos, como HCO_3^-, que os tamponam contra variações de pH. Mais de 300 lagos no estado de Nova York não contêm peixes e 140 lagos em Ontário, Canadá, são destituídos de vida. A chuva ácida que parece ter matado os organismos nesses lagos origina-se a centenas de quilômetros no sentido contrário ao vento nas regiões do Vale de Ohio e dos Grandes Lagos.

(a)

(b)

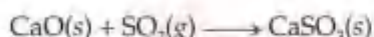
Figura 18.5 (a) Essa estátua no Field Museum, em Chicago, mostra os efeitos da corrosão por chuva ácida e poluentes atmosféricos. (b) A mesma estátua depois da restauração.

Como os ácidos reagem com os metais e com os carbonatos, a chuva ácida é corrosiva tanto para metais quanto para materiais de construção em pedra. O mármore e o calcário, por exemplo, cujo principal constituinte é $CaCO_3$, são rapidamente atacados pela chuva ácida (Figura 18.5). Bilhões de dólares norte-americanos são perdidos a cada ano como resultado de corrosão pela poluição causada por SO_2.

Uma maneira de reduzir a quantidade de SO_2 liberada no meio ambiente é a remoção do enxofre do carvão e do petróleo antes de queimá-los. Infelizmente, isso é atualmente muito caro para ser tecnologicamente aplicável. Entretanto, vários métodos têm sido desenvolvidos para a remoção de SO_2 dos gases formados quando o carvão e o petróleo são queimados. O calcário em pó ($CaCO_3$), por exemplo, pode ser injetado no forno de uma usina de energia, onde se decompõe em cal (CaO) e dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

CaO reage com SO_2 para formar sulfito de cálcio:

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$

As partículas sólidas de $CaSO_3$, bem como muito de SO_2 que não reagiu, podem ser removidas do gás do forno passando-as por uma suspensão aquosa de cal (Figura 18.6). Entretanto, nem todo SO_2 é removido e, dada as enormes quantidades de carvão e petróleo queimados no mundo inteiro, a poluição por SO_2 provavelmente continuará a ser um problema por algum tempo.

Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é formado pela combustão incompleta de material contendo carbono, como combustíveis fósseis. Em termos de massa total, CO é o mais abundante de todos os gases poluentes. O nível de CO presente no ar não-poluído é baixo, provavelmente na ordem de 0,05 ppm. A quantidade total estimada de CO na atmosfera é aproximadamente $5{,}2 \times 10^{14}$ g. Só nos Estados Unidos, em torno de 1×10^{14} g de CO é produzido por ano, praticamente dois terços dos quais vindos de automóveis.

O monóxido de carbono é uma molécula relativamente não-reativa e, por isso, não apresenta risco para a vegetação ou materiais. Entretanto, ela afeta os humanos. Tem a habilidade singular de se ligar muito fortemente à **hemoglobina**, a proteína que contém ferro nas células de glóbulos vermelhos (Figura 18.7(a)) e transporta oxigênio no sangue. A hemoglobina consiste em quatro cadeias de proteínas mantidas ligeiramente juntas em um aglomerado (Figura 18.7(b)). Cada cadeia tem uma molécula heme dentro de seus envoltórios. A estrutura da heme é mostrada na Figura 18.7(c). Observe que o ferro está situado no centro de um plano de quatro átomos de nitrogênio. Uma molécula de hemoglobina nos pulmões captura uma molécula de O_2, que reage com o átomo de ferro para formar uma espécie chamada *oxiemoglobina*. À medida que o sangue circula, a molécula de oxigênio será liberada nos tecidos quando for necessária para o metabolismo das células, isto é, para os processos químicos ocorridos na célula. (Veja o quadro "A química e a vida" sobre sangue como uma solução-tampão, na Seção 17.2.)

Da mesma forma que O_2, CO também se liga muito fortemente ao ferro na hemoglobina. O complexo é chamado *carboxiemoglobina* e é representado como COHb. A afinidade da hemoglobina humana por CO é aproximadamente 210 vezes maior que por O_2. Como resultado, uma quantidade relativamente pequena de CO pode inativar uma fração substancial da hemoglobina no sangue para o transporte de oxigênio. Por exemplo, uma pessoa respirando um ar que contenha apenas 0,1% de CO inala-o em quantidade suficiente depois de algumas horas de respiração para converter 60% da hemoglobina em COHb, reduzindo assim a capacidade normal do sangue de transportar oxigênio em 60%.

Sob condições normais um não-fumante respirando ar não-poluído tem aproximadamente 0,3 a 0,5% de COHb na corrente sangüínea. Essa quantidade origina-se basicamente da produção de pequenas quantidades de CO no curso da química normal do organismo e de pequenas quantidades de CO presentes no ar limpo. A exposição

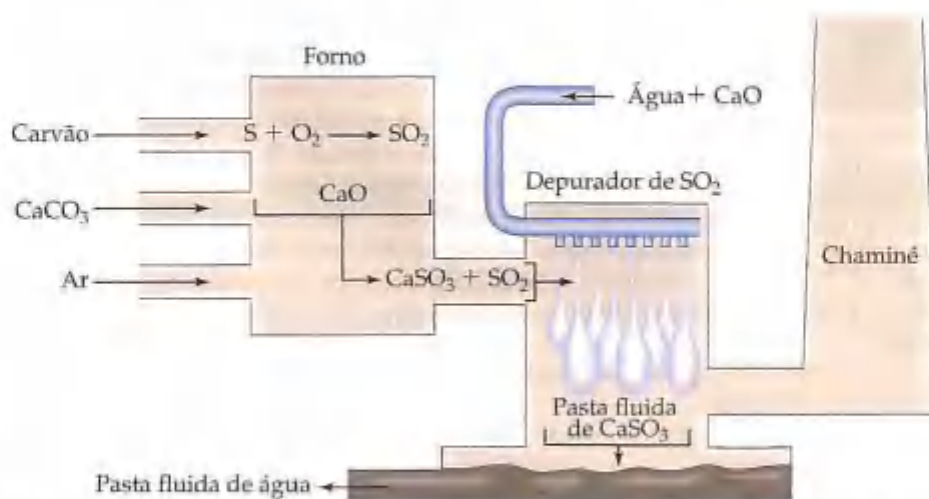



Figura 18.6 Método comum para a remoção de SO_2 de combustíveis queimados. O calcário em pó decompõe-se em CaO, que reage com SO_2 para formar $CaSO_3$. $CaSO_3$ e algum SO_2 que não reagiu entram em uma câmara de purificação chamada depurador de gás, onde um chuveiro de CaO e água converte SO_2 restante em $CaSO_3$ e precipita $CaSO_3$ em um resíduo úmido chamado pasta fluida.

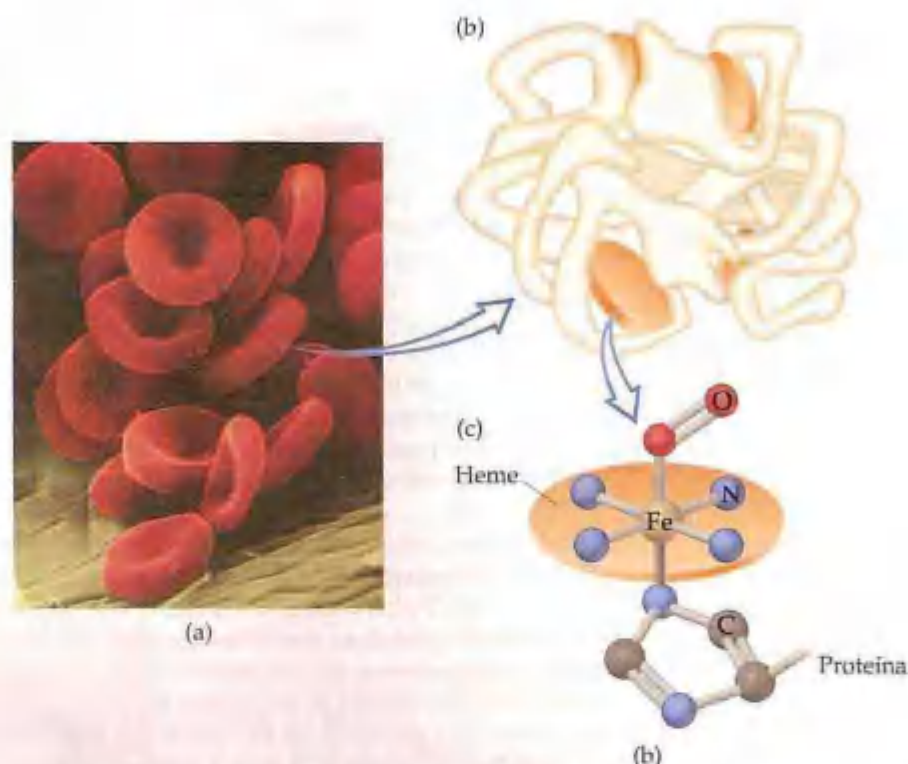



Figura 18.7 As células de glóbulos vermelhos (a) contêm hemoglobina (b). A hemoglobina contém quatro unidades heme, cada uma das quais pode se ligar a uma molécula de O_2 (c). Quando exposta a CO, a heme se liga a ele em preferência a O_2.

Figura 18.8 Os lampiões e fogões a querosene têm etiqueta de advertência a respeito do uso em locais fechados, como em uma sala dentro de casa. A combustão incompleta pode produzir monóxido de carbono, CO, incolor e inodoro, que é tóxico.

a altas concentrações de CO permite que o nível de COHb aumente, o que por sua vez deixa menos sítios de Hb aos quais O_2 possa se ligar. Se o nível de COHb torna-se muito alto, o transporte de oxigênio é efetivamente desligado, ocorrendo morte. Como CO é incolor e inodoro, o envenenamento por CO ocorre sem muito aviso. Dispositivos de combustão sem ventilação apropriada, como lampiões e fogões a querosene, por exemplo, apresentam um risco em potencial à saúde (Figura 18.8).

Óxidos de nitrogênio e névoa fotoquímica

Os óxidos de nitrogênio são os componentes principais das névoas, um fenômeno ao qual os habitantes das cidades estão habituados. O termo *névoa* refere-se à condição especificamente desagradável de poluição em determinados ambientes urbanos que ocorre quando as condições do tempo produzem uma massa de ar relativamente estagnada. A névoa tornou-se famosa em Los Angeles, mas agora também é comum em muitas outras áreas urbanas; é mais corretamente descrita como **névoa fotoquímica** porque os processos fotoquímicos têm papel principal em sua formação (Figura 18.9).

O óxido nítrico, NO, forma-se em pequenas quantidades nos cilindros de combustão interna dos motores pela combinação direta de nitrogênio e oxigênio:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta H = 180{,}8 \text{ kJ} \qquad [18.11]$$

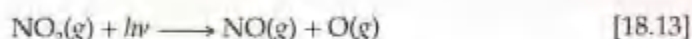
Como observado no quadro "A química no trabalho", na Seção 15.6, a constante de equilíbrio K para essa reação aumenta de aproximadamente 10^{-15} a 300 K (relativamente a temperatura ambiente) para cerca de 0,05 a 2.400 K (relativamente a temperatura no cilindro de um motor durante a combustão). Assim, a reação é mais favorável a temperaturas mais altas. Antes da instalação de dispositivos de controle de poluição, os níveis de emissão típicos de NO_x eram de 2,5 g/km. (x é 1 ou 2 porque tanto NO quanto NO_2 são formados, apesar de NO predominar.) Atualmente os padrões de emissão dos automóveis requer níveis de emissão de NO_x de menos de 0,25 g/km, mas

está programado para ser reduzido para 0,04 g/km até 2004. A Tabela 18.5 resume os padrões federais norte-americanos para as emissões de hidrocarbonetos e NO_x desde 1975, bem como os padrões mais restritivos impostos na Califórnia.

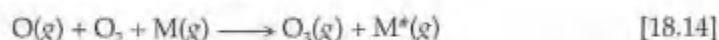
No ar NO é rapidamente oxidado a dióxido de nitrogênio (NO_2):

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H = -113{,}1 \text{ kJ} \qquad [18.12]$$

A constante de equilíbrio para essa reação diminui de aproximadamente 10^{12} a 300 K para em torno de 10^{-5} a 2.400 K. A fotodissociação de NO_2 inicia as reações associadas com a névoa fotoquímica. A dissociação de NO_2 em NO e O requer 304 kJ/mol, que corresponde a um comprimento de onda de fóton de 393 nm. À luz do sol, conseqüentemente, NO_2 sofre dissociação em NO e O:

$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g) \qquad [18.13]$$

O oxigênio atômico formado sofre várias reações possíveis, uma das quais fornece ozônio, como descrito anteriormente:

$$O(g) + O_2 + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.14]$$

Figura 18.9 Névoa fotoquímica. A névoa é produzida principalmente pela ação da luz do sol nos gases produzidos pela exaustão dos automóveis.

O ozônio é o componente-chave da névoa fotoquímica. Apesar de ele ser um anteparo fundamental de UV na atmosfera superior, é um poluente indesejável na troposfera. Também é extremamente reativo e tóxico; respirar o ar que contém quantidades consideráveis de ozônio pode ser especialmente perigoso para pessoas que sofrem de asma, para as que se exercitam e para os mais idosos. Em decorrência temos dois problemas: quantidades excessivas em muitos ambientes urbanos, onde ele é perigoso, e diminuição na atmosfera, onde é vital.

Além dos óxidos de nitrogênio e do monóxido de carbono, um motor automotivo emite *hidrocarbonetos* que não foram queimados como poluentes. Esses compostos orgânicos, constituídos inteiramente de carbono e hidrogênio, são os principais componentes da gasolina. (Seção 25.1) Um motor normal sem controle efetivo de emissão emite aproximadamente de 6,3 a 9,4 g desses compostos por quilômetro. Os padrões atuais exigem que as emissões de hidrocarbonetos sejam menos de 0,16 g/km.

A redução ou a eliminação da névoa exige que os ingredientes essenciais para sua formação sejam removidos das descargas dos automóveis. Os conversores catalíticos são desenvolvidos para reduzir drasticamente os níveis de NO_x e hidrocarbonetos, dois dos principais ingredientes da névoa (veja o quadro "A química no trabalho", na Seção 14.6). Entretanto, os sistemas de controle de emissão são notavelmente ineficazes em automóveis cuja manutenção é inadequada.

Vapor de água, dióxido de carbono e clima

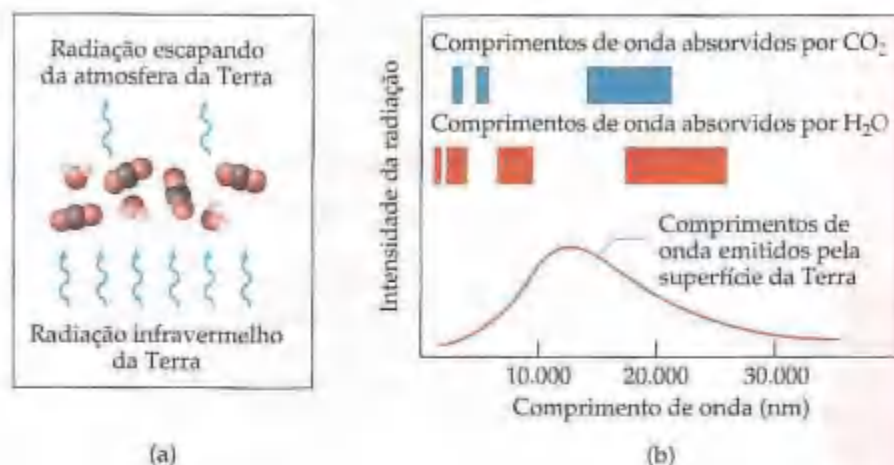
Temos visto como a atmosfera torna a vida como conhecemos possível na Terra blindando a radiação perigosa de comprimento de onda curto. Além disso, a atmosfera é essencial para manter uma temperatura razoavelmente uniforme e moderada na superfície do planeta. Os dois componentes atmosféricos de maior importância na manutenção da temperatura na superfície da Terra são o dióxido de carbono e a água.

TABELA 18.5 Padrões norte-americanos de emissão nos escapamentos*

Ano	Hidrocarbonetos (g/km)	Óxidos de Nitrogênio (g/km)
1975	0,94 (0,56)	1,94 (1,25)
1980	0,26 (0,26)	1,25 (0,63)
1985	0,26 (0,26)	0,63 (0,25)
1990	0,26 (0,26)	0,63 (0,25)
1995	0,16 (0,16)	0,25 (0,25)
2004		0,04 (0,03)

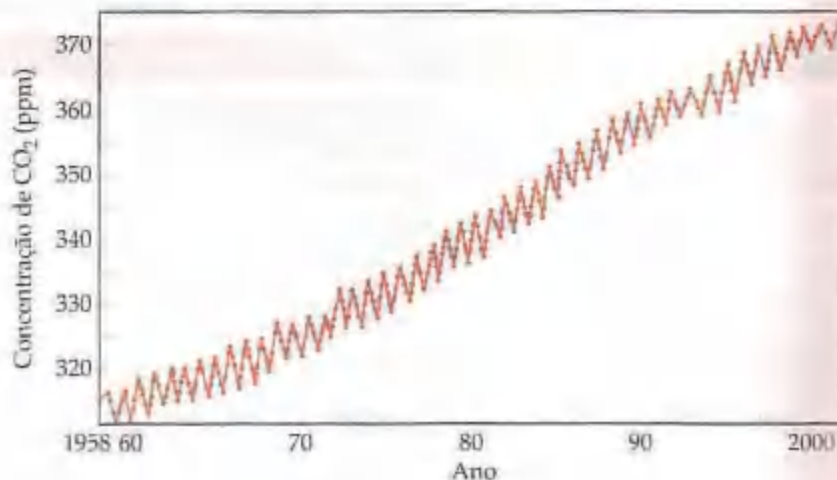
* Padrões da Califórnia entre parênteses.

(a) (b)

Figura 18.10 (a) O dióxido de carbono e a água absorvem determinados comprimentos de onda de radiação infravermelho, que ajuda a evitar que a energia escape da superfície da Terra. (b) Distribuição dos comprimentos de onda absorvidos por CO_2 e H_2O, comparados aos comprimentos de onda emitidos pela superfície da Terra.

A Terra está, como um todo, em um balanço térmico em relação às vizinhanças. Isso significa que a Terra irradia energia no espaço a uma velocidade igual à velocidade na qual ela absorve energia do Sol. O Sol tem temperatura de aproximadamente 6.000 K. Como visto do espaço, a Terra é relativamente fria, com temperatura de aproximadamente 254 K. A distribuição dos comprimentos de onda na radiação emitida a partir de um objeto é determinada por sua temperatura. Por que a Terra, vista de fora de sua atmosfera, parece muito mais fria que a temperatura que geralmente experimentamos em sua superfície? A troposfera, transparente à luz visível, não é transparente à radiação infravermelho. A Figura 18.10 mostra a distribuição de radiação a partir da superfície da Terra e os comprimentos de onda absorvidos pelo vapor de água atmosférico e pelo dióxido de carbono. De acordo com o gráfico, esses gases atmosféricos absorvem muito da radiação que sai da superfície da Terra. Ao fazer isso, ajudam na manutenção da temperatura uniforme, suportável na superfície da Terra, mantendo, como era, a radiação infravermelho da superfície que sentimos como calor. A influência de H_2O, de CO_2 e de outros gases atmosféricos na temperatura da Terra é geralmente chamado *efeito estufa* (veja o quadro "A química no trabalho" da Seção 3.7).

A pressão parcial do vapor de água na atmosfera varia muito de um lugar para outro e acontece de tempos em tempos, mas ela normalmente é mais alta próxima da superfície da Terra e cai muito nitidamente com o aumento da elevação. Como o vapor de água absorve radiação infravermelho tão fortemente, esta tem papel importante na manutenção da temperatura atmosférica à noite, quando a superfície emite radiação para o espaço e não recebe energia do Sol. Em regiões de climas desérticos muito secos, onde a concentração de vapor de água é surpreendentemente baixa, pode ser extremamente quente durante o dia, mas muito frio durante a noite. Na ausência de uma camada extensa de vapor de água para absorver e depois irradiar parte da radiação infravermelho de volta à Terra, a superfície perde essa radiação para o espaço e esfria muito rapidamente.

O dióxido de carbono tem papel secundário, porém muito importante na manutenção da temperatura da superfície. A queima mundial de combustíveis fósseis, principalmente carvão e petróleo, em escala extraordinária na era moderna tem aumentado visivelmente o nível de dióxido de carbono na atmosfera. Medidas realizadas durante várias décadas mostram que a concentração de CO_2 na atmosfera está aumentando uniformemente (Figura 18.11). De fato, o nível de CO_2 tem aumentado em 30% para mais de 375 ppm desde a era pré-industrial. Um con-

Figura 18.11 A concentração de CO_2 atmosférico tem crescido mais de 15% desde o final na década de 50. Esses dados foram gravados no Observatório de Mauna Loa no Havaí ao se monitorar a absorção de radiação infravermelho. O formato em dente de serrote do gráfico deve-se às variações regulares de estação na concentração de CO_2 em cada ano.

senso está surgindo entre os cientistas a respeito de que esse aumento já está interferindo no clima da Terra e de que ele pode ser responsável pelo aumento observado na média global da temperatura do ar de 0,3 a 0,6 °C durante o último século.

Com base nas taxas presentes e estimadas de uso de combustíveis fósseis, espera-se que o nível de CO_2 atmosférico dobre o nível atual entre 2050 e 2100. Os modelos computacionais prevêem que esse aumento resultará em elevação na média da temperatura global de 1 para 3 °C. Variações importantes no clima resultariam de uma variação na temperatura dessa ordem de grandeza. Porque tantos fatores entram na determinação do clima, não podemos determinar com certeza quais variações ocorrerão. Entretanto, a humanidade evidentemente tem que adquirir o potencial, variando a concentração de CO_2 e outros gases que 'aprisionam' o calor na atmosfera, para alterar substancialmente o clima do planeta.

Um olhar mais de perto Metano como gás de efeito estufa

Apesar de CO_2 receber a maioria da atenção, outros gases têm contribuição igual no efeito estufa. O líder entre eles é o metano, CH_4. Cada molécula de metano tem aproximadamente 25 vezes o efeito estufa de uma molécula de CO_2. Estudos de gás atmosférico aprisionados há muito tempo em folhas gelo da Groenlândia e Antártida mostram que a concentração de metano na atmosfera tem aumentado durante a era industrial, dos valores pré-industriais na faixa de 0,3–0,7 ppm até o valor atual de aproximadamente 1,8 ppm.

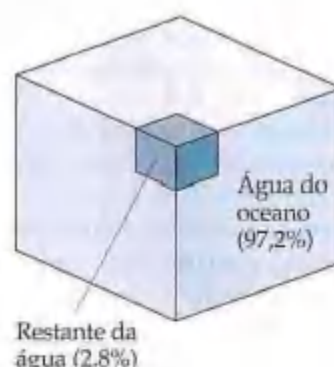
O metano é formado em processos biológicos que ocorrem em ambientes com pouco oxigênio. As assim chamadas bactérias anaeróbicas que florescem nos pântanos e aterros sanitários, próximas das raízes do arroz e no sistema digestivo dos animais ruminantes, produzem metano (Figura 18.12). Ele também escapa para a atmosfera durante a extração e transporte do gás natural (veja o quadro "A química no trabalho", da Seção 10.5). Estima-se que aproximadamente dois terços das emissões diárias de metano atuais, que estão crescendo em aproximadamente 1% por ano, estão relacionadas com a atividade humana.

Figura 18.12 Animais ruminantes como vacas e ovelhas produzem metano em seus sistemas digestivos. Na Austrália, esses animais produzem aproximadamente 14% das emissões totais do efeito estufa.

O metano tem uma meia-vida na atmosfera de aproximadamente dez anos, enquanto CO_2 vive por muito mais tempo. Isso pode a princípio parecer uma boa coisa, mas existem efeitos indiretos a considerar. Parte do metano é oxidado na estratosfera, produzindo vapor de água, um poderoso gás de efeito estufa que está de maneira contrária virtualmente ausente da estratosfera. Na troposfera o metano é atacado por espécies reativas como os radicais de OH, ou óxidos de nitrogênio, eventualmente produzindo outros gases de efeito estufa como O_3. Tem sido estimado que os efeitos de CH_4 na mudança no clima são no mínimo um terço, ou talvez até mesmo metade, tão grandes quanto os de CO_2. Dada essa grande contribuição, reduções importantes do efeito estufa poderiam ser atingidas pela redução das emissões de metano ou capturando-se as emissões para uso como um combustível.

18.5 O oceano do mundo

A água é o líquido mais comum na Terra. Ela cobre 72% da superfície terrestre e é essencial à vida. Nossos corpos são aproximadamente 65% de água em massa. Por causa das extensivas ligações de hidrogênio, a água geralmente tem altos pontos de fusão e ebulição e alto calor específico. (Seção 11.2) Seu alto caráter polar é responsável pela excepcional habilidade em dissolver uma vasta classe de compostos iônicos e substâncias covalentes polares. Muitas reações ocorrem em água, inclusive reações nas quais H_2O é um reagente. Recorde, por exemplo, que H_2O pode participar em reações ácido–base como doador ou receptor de próton. (Seção 16.4) No Capítulo 20 veremos que a água pode também participar nas reações de oxirredução como doador ou receptor de elétrons. Todas essas propriedades têm papel em nosso ambiente.

Figura 18.13 A maior parte da água na Terra está nos oceanos.

Água do mar

A vasta camada de água salgada que cobre a maior parte do planeta está conectada e, geralmente, possui composição constante. Por essa razão, os oceanógrafos falam de um oceano do mundo em vez de separar os oceanos como aprendemos nos livros de geografia. O oceano do mundo é enorme. Seu volume é de $1{,}35 \times 10^9$ km^3. Quase toda a água da Terra, 97,2%, está no oceano do mundo (Figura 18.13). Dos 2,8% restantes, 2,1% está contida em coberturas de gelo e geleiras. Toda a água doce — em lagos, rios e água do subsolo — somam apenas 0,6%. A maioria de 0,1% restante está contida em água salobra (salgada), como no Grande Lago Salgado em Utah.

A água do mar é geralmente chamada água salina. A **salinidade** da água do mar é a massa em gramas de sal seco presente em 1 kg de água do mar. No oceano do mundo a salinidade é em média 35. Em outras palavras, a água do mar contém aproximadamente 3,5% de sais dissolvidos em massa. A lista de elementos presentes na água do mar é muito longa. Entretanto, a maioria está presente apenas em concentrações muito baixas. A Tabela 18.6 relaciona as 11 espécies iônicas mais abundantes na água do mar.

O mar é tão vasto que se uma substância estiver presente na água do mar em um grau de apenas 1 parte por bilhão (ppb, isto é, 1×10^{-6} g por quilograma de água), existem ainda 5×10^9 kg dessa substância no oceano do mundo. Todavia, o oceano é raramente usado como fonte de matéria-prima porque o custo de extrair deles as substâncias desejadas é muito alto. Somente três substâncias são obtidas da água do mar em quantidades comerciais importantes: cloreto de sódio, bromo e magnésio.

Dessalinização

Devido ao seu alto teor de sal, a água do mar é imprópria para o consumo humano e para a maioria dos usos em que a empregamos. Nos Estados Unidos o teor de sal dos abastecedores de água municipal é restrito por uma normatização da área da saúde a não mais do que aproximadamente 500 ppm. Essa quantidade é muito menor que os 3,5% de sais dissolvidos presentes na água do mar e 0,5% ou mais presentes na água salobra encontrada no subsolo, em algumas regiões. A remoção dos sais da água do mar ou da água salobra para torná-la própria para uso é chamada **dessalinização**.

TABELA 18.6 Constituintes iônicos da água do mar presentes em concentrações maiores que 0,001 g/kg (1 ppm)

Constituinte iônico	g/kg de água do mar	Concentração (mol/L)
Cloreto, Cl^-	19,35	0,55
Sódio, Na^+	10,76	0,47
Sulfato, SO_4^{2-}	2,71	0,028
Magnésio, Mg^{2+}	1,29	0,054
Cálcio, Ca^{2+}	0,412	0,010
Potássio, K^+	0,40	0,010
Dióxido de carbono*	0,106	$2{,}3 \times 10^{-3}$
Brometo, Br^-	0,067	$8{,}3 \times 10^{-4}$
Ácido bórico, H_3BO_3	0,027	$4{,}3 \times 10^{-4}$
Estrôncio, Sr^{2+}	0,0079	$9{,}1 \times 10^{-5}$
Fluoreto, F^-	0,0013	$7{,}0 \times 10^{-5}$

* CO_2 está presente na água do mar como HCO_3^- e CO_3^{2-}.

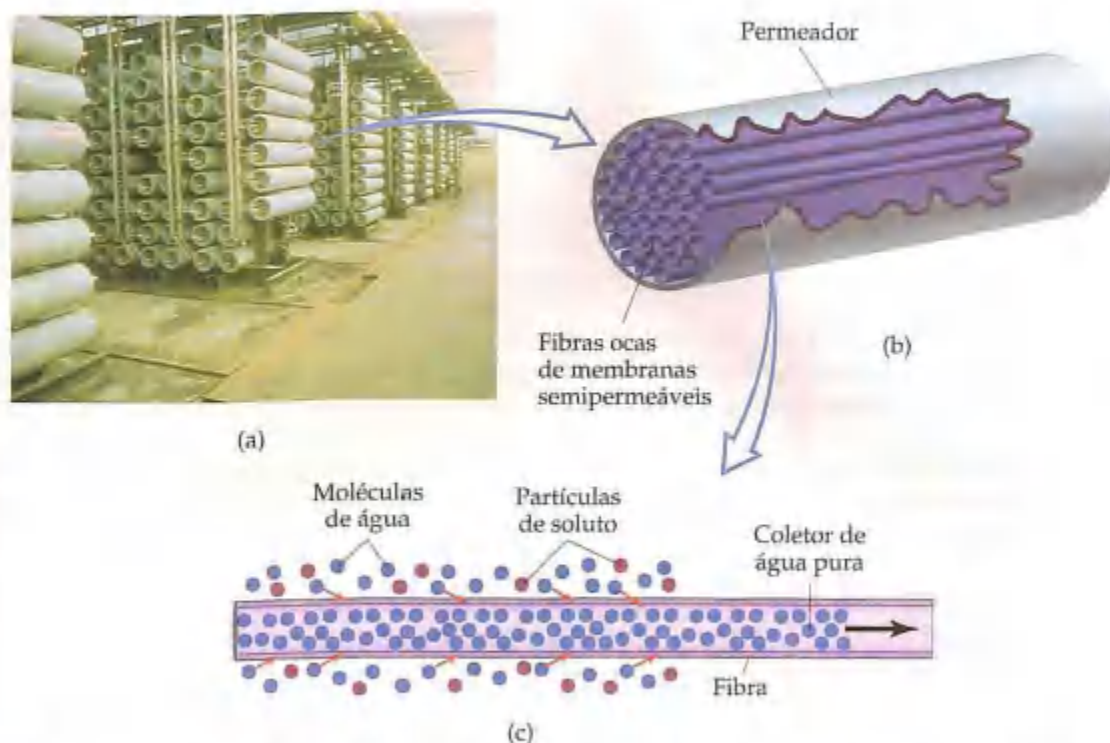



Figura 18.14 (a) Uma sala dentro de uma usina de destilação por osmose inversa. (b) Cada cilindro mostrado em (a) é chamado de permeador e contém vários milhões de fibras ocas minúsculas. (c) Quando a água do mar é introduzida sob pressão dentro do permeador, a água passa pela parede da fibra para dentro dela e é, conseqüentemente, separada dos íons do sal.

A água pode ser separada dos sais dissolvidos por *destilação* (descrita no quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 13.5) porque a água é uma substância volátil e os sais são não voláteis. O princípio da destilação é bem simples, mas realizar o processo em grande escala apresenta muitos problemas. À medida que a água é destilada de um recipiente contendo água do mar, por exemplo, os sais tornam-se mais e mais concentrados e eventualmente precipitam.

A água do mar pode também ser dessalinizada por meio de **osmose inversa**. Recorde-se de que a osmose é o movimento líquido de moléculas de solvente, porém não de moléculas de soluto, por uma membrana semipermeável. (Seção 13.5) Na osmose o solvente passa de uma solução mais diluída para outra mais concentrada. Entretanto, se uma pressão externa suficiente for aplicada, a osmose pode ser paralisada e, ainda a altas pressões, revertida. Quando isso ocorre, o solvente passa de uma solução mais concentrada para outra mais diluída. Em um moderno equipamento de osmose inversa, são usadas fibras com buracos minúsculos como a membrana semipermeável. A água é introduzida sob pressão nas fibras, e a água dessalinizada é recuperada, como ilustrado na Figura 18.14.

A maior usina de dessalinização do mundo está localizada em Jubail, Arábia Saudita. Essa usina fornece 50% da água potável daquele país usando osmose inversa para dessalinizar a água do mar do Golfo Pérsico. Tais usinas estão se tornando cada vez mais comuns nos Estados Unidos. Em 1992, por exemplo, a cidade de Santa Bárbara, Califórnia, inaugurou uma usina de osmose inversa que pode produzir 30 bilhões de litros de água potável por dia. Dessalinizadores de osmose inversa de operação manual em pequena escala estão agora também disponíveis para uso em acampamentos, viagens e no mar (Figura 18.15).

Figura 18.15 Dessalinizador de água de operação manual Survivor-35 Katadyn North America Modelo MROD-35-LS que funciona por osmose inversa. Ele pode produzir 4,5 L de água pura, a partir da água do mar, em uma hora.

18.6 Água doce

Um adulto precisa beber aproximadamente 2 litros de água por dia. Nos Estados Unidos, o uso diário de água por pessoa ultrapassa em muito esse nível de subsistência, atingindo uma média de aproximadamente 300 L/dia de consumo pessoal e higiene. Usamos aproximadamente 8 L/pessoa para cozinhar e beber, 120 L para limpeza (banho, lavagem de roupas e limpeza da casa), 80 L para descarga no banheiro e 80 L para os jardins. Usamos indiretamente quantidades muito maiores na agricultura e na indústria para produzir comida e outros itens. Por exemplo, aproximadamente 1×10^5 L de água são usados para a fabricação de 1.000 kg de aço, quase a quantidade de aço em um automóvel de porte médio.

A quantidade total de água doce na Terra não é uma fração muito grande da água total presente. A água doce é uma das nossas mais preciosas riquezas. Ela se forma por evaporação dos oceanos e da terra. O vapor de água que se acumula na atmosfera é transportado pela circulação atmosférica global, eventualmente retornando à Terra como chuva ou neve.

À medida que a chuva cai e a água escorre pela Terra em seu caminho para os oceanos, ela dissolve uma variedade de cátions (principalmente Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} e Fe^{2+}), ânions (principalmente Cl^-, SO_4^{2-} e HCO_3^-) e gases dissolvidos (principalmente O_2, N_2 e CO_2). Quando usamos água, ela se torna carregada com materiais adicionais dissolvidos, inclusive dejetos da sociedade humana. Se a população e a produção de poluentes ambientais aumentam, verificamos que devemos gastar quantidades cada vez maiores de recursos financeiros e riquezas para garantir fornecimento de água doce.

Oxigênio dissolvido e qualidade da água

A quantidade de O_2 dissolvida na água é um importante indicador da qualidade da água. A água completamente saturada com ar a 1 atm e a 20 °C contém aproximadamente 9 ppm de O_2. O oxigênio é necessário para os peixes e muitas outras vidas aquáticas. Os peixes de águas frias precisam que a água contenha no mínimo 5 ppm de oxigênio dissolvido para sobreviver. As bactérias aeróbicas consomem o oxigênio dissolvido para oxidar as matérias orgânicas e, dessa forma, satisfazer suas exigências energéticas. O material orgânico que as bactérias são capazes de oxidar é chamado **biodegradável**. Essa oxidação ocorre por um conjunto complexo de reações químicas e a matéria orgânica desaparece gradualmente.

Quantidades excessivas de materiais orgânicos biodegradáveis na água são prejudiciais porque retiram da água o oxigênio necessário para manter a vida animal em equilíbrio. As fontes típicas desses materiais biodegradáveis, conhecidos como *rejeitos que exigem oxigênio*, incluem esgoto, rejeitos de indústrias alimentícias e de fábricas de papel e efluentes (rejeitos líquidos) de usinas de processamento de carne.

Na presença de oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo em material biodegradável acabam basicamente como CO_2, HCO_3^-, H_2O, NO_3^-, SO_4^{2-} e fosfatos. A formação desses produtos de oxidação algumas vezes reduz a quantidade de oxigênio dissolvido a ponto de as bactérias aeróbicas não poderem mais sobreviver. As bactérias anaeróbicas assumem o processo de decomposição, formando CH_4, NH_3, H_2S, PH_3 e outros produtos, vários dos quais contribuem para os odores fortes de algumas águas poluídas.

Os nutrientes vegetais, principalmente nitrogênio e fósforo, contribuem para a poluição da água estimulando excessivamente o crescimento de plantas aquáticas. Os resultados mais visíveis do crescimento vegetal excessivo são as algas flutuantes e as águas escuras. Entretanto, à medida que o crescimento vegetal torna-se excessivo, a quantidade de matéria vegetal morta e decadente aumenta mais significativamente de maneira rápida, um processo chamado *eutroficação* (Figura 18.16). Os vegetais decadentes consomem O_2 porque são biodegradáveis, levando à exaustão do oxigênio na água. Sem fornecimento suficiente de oxigênio, a água, por sua vez, não pode sustentar qualquer forma de vida animal. A mais importante fonte de compostos de nitrogênio e fósforo na água são os esgotos domésticos (detergentes contendo fosfatos e rejeitos do corpo contendo nitrogênio), escoamentos das terras de agricultura (fertilizantes contendo tanto nitrogênio quanto fósforo) e escoamentos de áreas de criação de animais (rejeitos de animais contendo nitrogênio).

Tratamento de fontes de água municipais

A água necessária para usos domésticos, na agricultura e nos processos industriais é tirada dos lagos naturais, rios e de fontes no subsolo ou de reservatórios. A maior parte da água que encontra seu caminho nos sistemas de água municipais é água potável; ela já deve ter passado por um ou mais sistemas de tratamento de esgoto ou usinas industriais. Em conseqüência, essa água deve ser tratada antes de ser distribuída para as torneiras. O tratamento de água municipal geralmente envolve cinco etapas: filtração grossa, sedimentação, filtração com areia, aeração e esterilização. A Figura 18.17 mostra um processo de tratamento típico.

Figura 18.16 O crescimento de algas e lentilha d'água nesse açude deve-se a resíduos agrícolas. Os resíduos alimentam o crescimento de algas e ervas, que exaurem o oxigênio na água, um processo chamado eutroficação. Um lago eutrófico não pode manter os peixes.

Depois da filtração grossa por uma tela, a água é deixada em repouso em tanques de sedimentação grandes nos quais a areia finamente dividida e outras partículas minúsculas podem sedimentar-se. Para ajudar na remoção de partículas muito pequenas, a água pode primeiro tornar-se ligeiramente básica por adição de CaO. Em seguida, adiciona-se $Al_2(SO_4)_3$. O sulfato de alumínio reage com os íons OH^- para formar um precipitado esponjoso e gelatinoso de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-33}$). Esse precipitado decanta-se lentamente, carregando para baixo partículas suspensas com ele, com isso removendo aproximadamente toda a matéria finamente dividida e a maior parte das bactérias. A água é filtrada por uma camada de areia. Depois da filtração, a água pode ser borrifada no ar para apressar a oxidação das substâncias orgânicas dissolvidas.

O estágio final da operação normalmente envolve tratar a água com um agente químico para assegurar a destruição de bactérias. O ozônio é o mais eficiente, mas ele deve ser gerado no lugar onde será usado. O cloro, Cl_2, é, portanto, o mais conveniente. O cloro pode ser transportado em tanques como um gás liquefeito e distribuído por meio de um dispositivo medidor diretamente ligado ao estoque de água. A quantidade usada depende da presença de outras substâncias com as quais o cloro poderá reagir e das concentrações de bactéria e vírus a ser removidas. A ação esterilizante do cloro deve-se provavelmente não a Cl_2 propriamente dito, mas ao ácido hipocloroso, que se forma quando o cloro reage com a água:

$$Cl_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad [18.15]$$

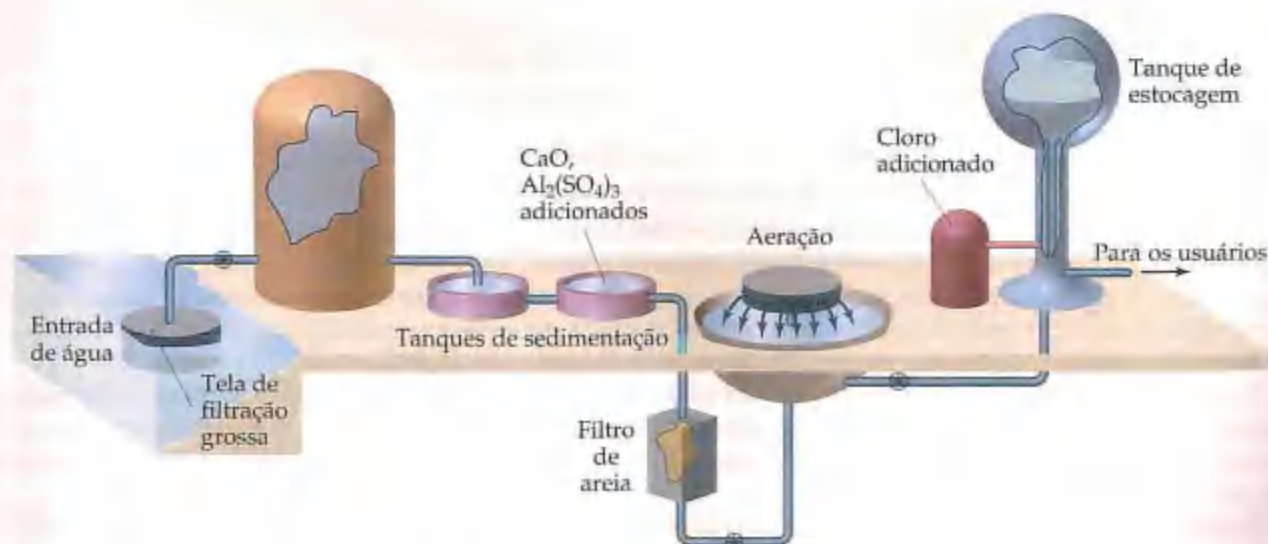
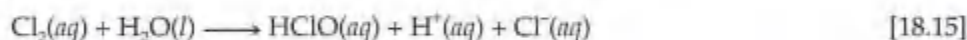



Figura 18.17 Etapas comuns no tratamento de água para um sistema público de abastecimento.

Um olhar mais de perto Abrandamento da água

A água contendo uma concentração relativamente alta de Ca^{2+}, Mg^{2+} e outros cátions divalentes é chamada **água dura.** Apesar de a presença desses íons não ser um risco para a saúde, eles podem tornar a água imprópria para alguns tipos de uso doméstico e industrial. Por exemplo, esses íons reagem com sabões para formar uma escória de sabão insolúvel, o material dos ralos das banheiras. Além disso, os depósitos de mineral podem se formar quando a água contendo esses íons for aquecida. Quando a água contendo íons cálcio e íons bicarbonato for aquecida, parte do dióxido de carbono é expelida. Como resultado, a solução torna-se menos ácida e forma-se carbonato de cálcio insolúvel:

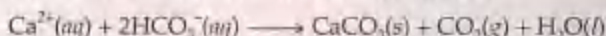
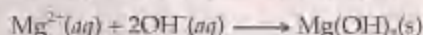
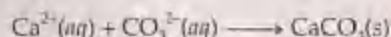
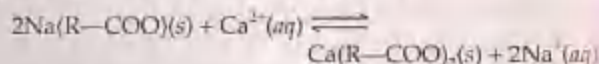
$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

O $CaCO_3$ sólido reveste a superfície de sistemas de água quente e chaleiras, conseqüentemente reduzindo a eficiência de aquecimento. Esses depósitos, chamados de *crosta* ou *incrustações*, podem causar problemas sérios em ebulidores onde a água for aquecida sob pressão em canos que passam pelo forno. A formação da crosta reduz a eficiência do calor transferido e o fluxo de água pelos canos (Figura 18.18).

Figura 18.18 Seção de um cano de água revestido internamente com $CaCO_3$ e outros sais insolúveis de água dura.

A remoção dos íons responsáveis pela dureza da água é chamada *abrandamento* da água. Nem todos os suprimentos de água municipal necessitam de abrandamento de água. Naqueles que precisam, a água é geralmente obtida de fontes do subsolo nas quais ela teve considerável contato com calcário, $CaCO_3$, e outros minerais contendo Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{2+}. O **processo calcário-barrilha** é usado em grande escala para operações de abrandamento da água municipal. A água é tratada com calcário, CaO [ou cal apagada, $Ca(OH)_2$], e cinzas de barrilha, Na_2CO_3. Esses produtos químicos precipitam Ca^{2+} como $CaCO_3$ ($K_{ps} = 4{,}5 \times 10^{-9}$) e Mg^{2+} como $Mg(OH)_2$ ($K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-12}$):

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

$$Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

A **troca iônica** é um método doméstico típico para amaciamento da água. Nesse procedimento a água dura passa por um leito de resina de troca iônica: pérolas de plástico com grupos aniônicos covalentemente ligados, como $—COO^-$ ou $—SO_3^-$. Esses grupos carregados negativamente têm íons Na^+ ligados a eles a fim de balancear suas cargas. Os íons Ca^{2+} e outros cátions na água dura são atraídos para os grupos aniônicos e deslocam os íons Na^+ com cargas menores para a água. Portanto, um tipo de íon é trocado por outro. Para manter o balanço de cargas, 2 íons Na^+ entram na água para cada Ca^{2+} removido. Se representamos a resina com seu sítio aniônico como $R—COO^-$, podemos escrever a equação para o processo como segue:

$$2Na(R—COO)(s) + Ca^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ca(R—COO)_2(s) + 2Na^+(aq)$$

A água amaciada dessa forma contém concentração maior de íons Na^+. Apesar de os íons Na^+ não formarem precipitados ou causarem problemas associados aos cátions de água dura, preocupações individuais com a ingestão de sódio, como para os que têm pressão alta (hipertensão), incluem evitar beber água abrandada desse modo.

Quando todos os íons Na^+ disponíveis são deslocados da resina de troca iônica, a resina é regenerada limpando-a com jatos de solução de NaCl concentrada. Os donos de casa podem fazer isso carregando suas unidades com grandes quantidades de NaCl(*s*), que pode ser comprado na maioria das mercearias. A alta concentração de Na^+ força o equilíbrio mostrado na equação anterior a deslocar-se para a esquerda, fazendo com que os íons Na^+ desloquem os cátions da água dura, que são empurrados com jatos de água pelo esgoto.

18.7 Química verde

À medida que a população humana cresce atualmente para cerca de 6 bilhões, temos agredido sobremaneira o ambiente natural. Na busca por alimento e abrigo, desguarnecemos regiões inteiras de sua vida selvagem e vegetações naturais. A agricultura e a indústria modernas têm gerado muitas substâncias prejudiciais ao meio ambiente. As extrações de minério, por exemplo, trazem para a superfície minerais que, com a chuva, produzem rejeitos que poluem o ar e a água do subsolo.

Existe uma crescente compreensão de que, se é para a humanidade prosperar no futuro, devemos criar uma sociedade sustentável, isto é, uma sociedade na qual os processos estejam em equilíbrio com o meio ambiente e na qual as necessidades humanas sejam satisfeitas com recursos renováveis. Finalmente, tudo isso deve ser realizado com quantidades mínimas de energia.

Apesar de a indústria química ser apenas uma pequena parte do todo, os processos químicos estão envolvidos em aproximadamente todos os aspectos da vida moderna. A química está, portanto, no centro dos esforços para

executar esses objetivos. A iniciativa da **química verde** promove o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos compatíveis com a saúde humana e que preservam o meio ambiente. Alguns dos mais importantes princípios que governam a química verde são os seguintes:

- É melhor evitar os rejeitos do que tratá-los ou limpá-los depois de criados.
- Ao sintetizar novas substâncias, o método empregado deverá gerar o mínimo possível de produtos de rejeito. As substâncias geradas devem possuir pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- Os processos químicos devem ser desenvolvidos para ser tão eficientes em termos de energia quanto possível, evitando altas temperaturas e pressões.
- Quando possível, devemos usar catalisadores contendo substâncias comuns e seguras.
- Quando for técnica e economicamente viável, as matérias-primas usadas para os processos químicos devem ser provenientes de estoques com suprimentos renováveis.
- As substâncias auxiliares, como solventes, devem ser eliminadas ou transformadas em inócuas quando possível.

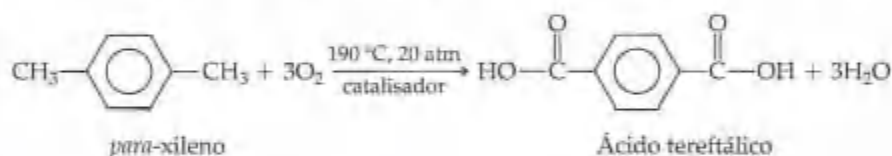
Vamos considerar algumas das áreas nas quais a química verde pode operar para melhorar a qualidade do ambiente.

Solventes e reagentes

O principal motivo de preocupação nos processos químicos é o uso de compostos orgânicos voláteis como solventes para reações. O solvente em geral não é consumido na reação, mas existem liberações inevitáveis para a atmosfera mesmo nos processos mais cuidadosamente controlados. Além disso, ele pode ser tóxico ou pode se decompor no mínimo em certo grau durante a reação, assim criando rejeitos. O uso de fluidos supercríticos (veja o quadro "A química no trabalho" da Seção 11.4) representa uma maneira de substituir o solvente convencional por CO_2, gás não-tóxico que já está presente na atmosfera e que pode ser reciclado. A companhia química Du Pont, por exemplo, tem investido em um equipamento de produção para fazer politetrafluoroetileno, $-[CF_2CF_2]_n-$ (Teflon™) e copolímeros com tetrafluoroetileno em CO_2 líquido ou supercrítico. Nesse caso, CO_2 substitui os solventes clorofluorocarbono que, à parte dos custos, não têm efeitos prejudiciais na camada de ozônio da Terra (Seção 18.3).

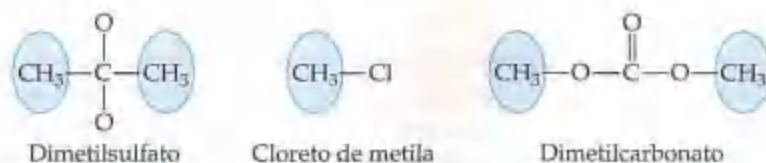
Como exemplo adicional, o *para*-xileno é oxidado para formar ácido tereftálico, que por sua vez é usado para preparar plástico e fibras de poliéster de tereftalato de polietileno (PET) (Seção 12.2, Tabela 12.1):

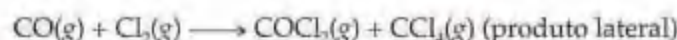
$$CH_3-C_6H_4-CH_3 + 3O_2 \xrightarrow[\text{catalisador}]{190\,°C,\ 20\ atm} HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + 3H_2O$$

para-xileno — Ácido tereftálico

Esse processo comercial exige pressurização e temperatura relativamente alta. O catalisador é uma mistura de manganês/cobalto, o oxigênio é o agente oxidante e o solvente é o ácido acético (CH_3COOH). Um grupo na Universidade de Nottingham, na Inglaterra, desenvolveu uma rota alternativa que emprega água supercrítica como solvente (Tabela 11.5) e peróxido de hidrogênio como oxidante. Esse processo alternativo tem várias vantagens potenciais, principalmente a eliminação do ácido acético como solvente e o uso de um agente oxidante inócuo. Se ele pode substituir com sucesso o processo comercial existente, dependerá de muitos fatores, que necessitarão de pesquisas futuras.

Outra substância ambientalmente benévola, candidata promissora como reagente ou solvente é o dimetilcarbonato, que tem caráter polar e ponto de ebulição relativamente baixo (90 °C). Ele poderia substituir as substâncias ambientalmente mais nocivas, como dimetilsulfato, e haletos de metila, como reagentes que fornecem o grupo metila (CH_3) em reações:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-CH_3 \qquad CH_3-Cl \qquad CH_3-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

Dimetilsulfato — Cloreto de metila — Dimetilcarbonato

Ele pode também ser usado no lugar do reagente como fosgênio, Cl — CO — Cl. Não bastasse o fosgênio por si só ser tóxico, sua produção ainda forma CCl_4 como um produto secundário indesejável:

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g) + CCl_4(g) \text{ (produto lateral)}$$

O fosgênio é bastante usado como reagente em reações comerciais importantes, como a formação de plásticos de policarbonato (Figura 18.19):

$$n\,Cl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl + n\,HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-OH \longrightarrow$$

Bisfenol A

$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\left[O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_4-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n-O- + 2n\,HCl$$

Policarbonato Lexan™

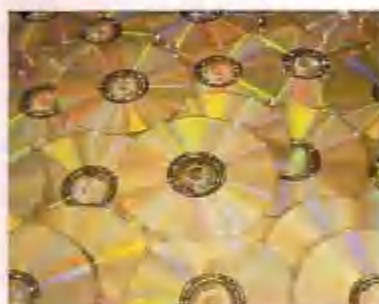
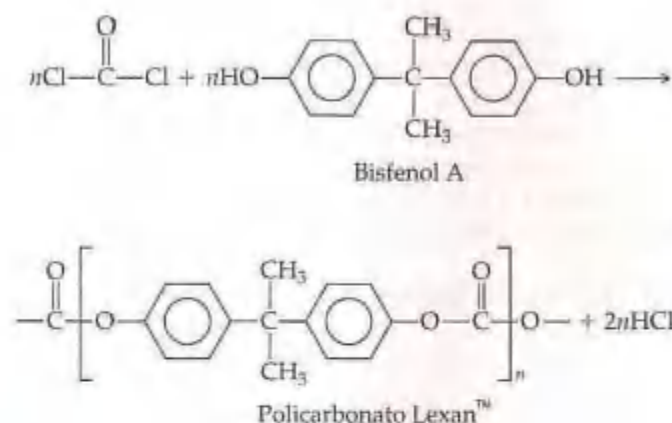



Figura 18.19 Esses CDs são fabricados com policarbonato Lexan™.

Se o dimetilcarbonato pudesse substituir o fosgênio em tais reações, o produto lateral da reação seria o metanol, CH_3OH, em vez de HCl.

Outros processos

Em muitos processos importantes na sociedade moderna são usados reagentes químicos não encontrados na natureza. Vamos examinar brevemente dois deles, lavagem a seco e revestimento das carrocerias dos automóveis para prevenir corrosão, e considerar as alternativas desenvolvidas para reduzir os impactos prejudiciais ao ambiente.

A lavagem a seco de roupas normalmente usa solventes orgânicos clorados como o tetracloroetileno ($Cl_2C{=}CCl_2$), que podem provocar câncer. O uso comum deste e outros solventes semelhantes na lavagem a seco, limpeza de metais e outros processos industriais tem contaminado a água do subsolo em algumas áreas. Os métodos de lavagem a seco alternativos que empregam CO_2 supercrítico, com agentes de limpeza especiais, são atualmente comercializados com sucesso (Figura 18.20).

Figura 18.20 Esse aparelho de lavagem a seco emprega CO_2 supercrítico como solvente.

As carrocerias metálicas dos carros são revestidas extensivamente durante a fabricação para prevenir a corrosão. Uma das etapas-chave é a eletrodeposição de uma camada de íons que cria uma interface entre o corpo do veículo e os revestimentos poliméricos que servem como revestimento inferior para a pintura. No passado, o chumbo era usado como metal de escolha para a inclusão na mistura de eletrodeposição. Entretanto, o chumbo é altamente tóxico, de forma que seu uso em outras pinturas e revestimento tem sido eliminado. As Indústrias PPG, Inc., um produtor importante de revestimentos automotivos, desenvolveu um hidróxido de ítrio relativamente não-tóxico como alternativa para o chumbo (Figura 18.21). Quando esse revestimento é subseqüentemente aquecido, o hidróxido é convertido em óxido, produzindo um revestimento insolúvel parecido com cerâmica.

Purificação de água

O acesso à água limpa é essencial para os trabalhos de uma sociedade próspera estável. Vimos na seção anterior que a desinfecção da água é uma etapa importante no tratamento da água para consumo humano. A desinfecção da água é uma das maiores inovações em saúde pública na história da humanidade. Tem diminuído drasticamente os índices de doenças por bactérias provenientes da água, como cólera e tifo. Mas esse grande benefício tem um preço.

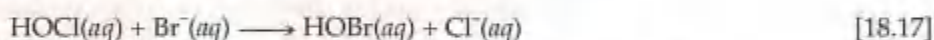
Em 1974, os cientistas, tanto na Europa quanto nos Estados Unidos, descobriram que a cloração da água produz um grupo de produtos secundários que tinha anteriormente passado despercebido. Esses produtos secundários são

Figura 18.21 Carroceria de automóvel recebe um revestimento de proteção contra a corrosão contendo ítrio no lugar do chumbo.

chamados *trialometanos* (THMs) porque todos têm um único átomo de carbono e três átomos de halogênio: $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ e $CHBr_3$. Estas e muitas outras substâncias orgânicas contendo cloro e bromo são produzidas pela reação de cloro aquoso com substâncias que são produtos secundários da atividade humana. Lembre-se de que o cloro se dissolve em água para formar HOCl, que é agente oxidante ativo (Seção 7.8):

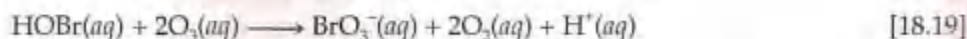
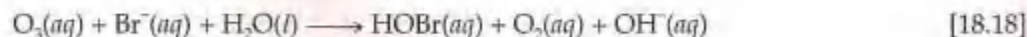
$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HOCl(aq) + HCl(aq) \qquad [18.16]$$

HOCl, por sua vez, reage com substâncias orgânicas para formar THMs. O bromo entra através da reação do HOCl com o íon brometo dissolvido:

$$HOCl(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow HOBr(aq) + Cl^-(aq) \qquad [18.17]$$

HOBr(*aq*) promove a halogenação das substâncias orgânicas de maneira similar a HOCl(*aq*).

Alguns THMs e outras substâncias orgânicas halogenadas são carcinógenos suspeitos, outras interferem com o sistema endócrino do organismo. Como resultado, a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA) colocaram limites de 100–200 $\mu g/L$ (100–200 ppb) na quantidade total de tais substâncias na água potável. O objetivo é reduzir os níveis de THMs e de substâncias relacionadas no fornecimento de água potável enquanto preserva a efetividade antibacteriológica do tratamento de água. Em alguns casos, a simples redução da concentração de cloro pode fornecer desinfecção adequada enquanto reduz as concentrações de THMs formado. Agentes oxidantes alternativos, como ozônio (O_3) ou dióxido de cloro (ClO_2), produzem menos substâncias halogenadas, mas têm suas desvantagens. Cada um é capaz de oxidar o bromo aquoso, como mostrado, por exemplo, para ozônio:

$$O_3(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow HOBr(aq) + O_2(aq) + OH^-(aq) \qquad [18.18]$$

$$HOBr(aq) + 2O_3(aq) \longrightarrow BrO_3^-(aq) + 2O_2(aq) + H^+(aq) \qquad [18.19]$$

Como temos visto, HOBr(*aq*) é capaz de reagir com substâncias orgânicas dissolvidas para formar compostos orgânicos halogenados. Além disso, o íon bromato tem mostrado provocar câncer em testes com animais.

Parece não haver, no momento, alternativas completamente satisfatórias para a cloração. Entretanto, os riscos de câncer dos THMs e de substâncias similares na água municipal são muito baixos se comparados aos riscos de cólera, tifo e outras desordens gastrointestinais causadas pela água não-tratada. Para começar, quando o fornecimento de água é mais limpo, menos desinfetante é necessário; dessa forma, o perigo de contaminação por desinfecção é reduzido. Como os THMs são formados, suas concentrações no fornecimento de água podem ser reduzidas por aeração porque os THMs são mais voláteis que a água. Alternativamente, eles podem ser removidos por adsorção em carvão ativado ou outros absorventes, apesar de esses procedimentos serem caros.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

(a) Os ácidos da chuva ácida ou de outras fontes não são uma ameaça para os lagos onde a rocha é o calcário (carbonato de cálcio), que pode neutralizar o excesso de ácido. Entretanto, onde a rocha é granito, nenhuma neutralização desse tipo ocorre. Como o calcário neutraliza o ácido? **(b)** A água ácida pode ser tratada com substâncias básicas para aumentar o pH, apesar de tal procedimento ser geralmente apenas um paliativo. Calcule a massa mínima de cal, CaO necessária para ajustar o pH de um pequeno lago ($4{,}0 \times 10^9$ L) de 5,0 para 6,5. Por que pode ser necessário mais cal?

Solução **(a)** O íon carbonato, que é um ânion de um ácido fraco, é básico. (Seções 16.2 e 16.7) Assim, o íon carbonato, CO_3^{2-}, reage com $H^+(aq)$. Se a concentração de $H^+(aq)$ é pequena, o produto principal é o íon bicarbonato HCO_3^-. Entretanto, se a concentração de $H^+(aq)$ é maior, forma-se H_2CO_3 que se decompõe em CO_2 e H_2O. (Seção 4.3)

(b) As concentrações inicial e final de $H^+(aq)$ no lago são obtidas a partir de seus valores de pH:

$$[H^+]_{inicial} = 10^{-5{,}0} = 1 \times 10^{-5}\ mol/L \text{ e } [H^+]_{final} = 10^{-6{,}5} = 3 \times 10^{-7}\ mol/L$$

Usando o volume do lago, podemos calcular a quantidade de matéria de $H^+(aq)$ em ambos os valores de pH:

$$(1 \times 10^{-5}\ mol/L)(4{,}0 \times 10^9\ L) = 4 \times 10^4\ mol$$

$$(3 \times 10^{-7}\ mol/L)(4{,}0 \times 10^9\ L) = 1 \times 10^3\ mol$$

Conseqüentemente, a variação na quantidade de $H^+(aq)$ é:

$$4 \times 10^4\ mol - 1 \times 10^3\ mol \approx 4 \times 10^4\ mol$$

Vamos supor que todo o ácido no lago seja completamente ionizado, de forma que só $H^+(aq)$ livre medido pelo pH precise ser neutralizado. Precisaremos neutralizar no mínimo a quantidade de ácido anterior, apesar de poder existir grande quantidade a mais de ácido no lago do que aquela.

O íon óxido de CaO é muito básico. (Seção 16.5) Na reação de neutralização, um mol de O^{2-} reage com 2 mols de H^+ para formar H_2O. Portanto, $2{,}9 \times 10^4$ mol de H^+ necessita da seguinte massa em gramas de CaO:

$$(4 \times 10^4 \text{ mols de } H^+)\left(\frac{1 \text{ mol de CaO}}{2 \text{ mols de } H^+}\right)\left(\frac{56{,}1\ CaO}{1 \text{ mol de CaO}}\right) = 1 \times 10^6 \text{ g de CaO}$$

Isso significa um pouco mais de uma tonelada de CaO. Essa quantidade não seria muito cara, porque CaO é uma base barata, sendo vendida por menos de cem dólares a tonelada quando comprada em grandes volumes. Entretanto, a quantidade de CaO calculada antes é a mínima necessária porque é bem provável que existam ácidos fracos, na água, que também devam ser neutralizados. Esse procedimento de tratamento com cal tem sido usado para ajustar o pH de alguns lagos pequenos levá-lo à faixa necessária à sobrevivência dos peixes. O lago do exemplo teria aproximadamente 0,8 km de comprimento, tendo quase a mesma distância de largura e profundidade média de 6 m.

Resumo e termos-chave

Seções 18.1 e 18.2 Nestas seções examinamos as propriedades físicas e químicas da atmosfera da Terra. As variações de temperatura complexas na atmosfera dão origem a quatro regiões, cada uma com propriedades características. A mais baixa delas, a **troposfera**, estende-se da superfície até aproximadamente uma altitude de 12 km. Acima da troposfera, em ordem crescente de altitude, estão a **estratosfera**, a mesosfera e a termosfera. Nos limites mais externos da atmosfera apenas as espécies químicas mais simples podem sobreviver ao bombardeamento de partículas e radiação altamente energéticas do Sol. A massa molecular média da atmosfera a altas elevações é mais baixa que a da superfície da Terra porque átomos e moléculas mais leves difundem-se para cima e devido à **fotodissociação**, que é a quebra de ligações nas moléculas causada pela absorção de luz. A absorção de radiação pode também levar à formação de íons por **fotoionização**.

Seção 18.3 O ozônio é produzido na atmosfera mais exterior a partir da reação do oxigênio atômico com O_2. O ozônio por si só é decomposto pela absorção de um fóton ou pela reação com espécies ativas como NO. Os **clorofluorocarbonos** podem sofrer fotodissociação na estratosfera, introduzindo cloro atômico, que é capaz de destruir cataliticamente o ozônio. Uma redução marcante no nível de ozônio na atmosfera superior teria sérias conseqüências adversas porque a camada de ozônio filtra determinados comprimentos de onda de luz ultravioleta que não são removidos por outro componente atmosférico.

Seção 18.4 Na troposfera a química de componentes atmosféricos em traços é de importância fundamental. Muitos desses componentes secundários são poluentes. O dióxido de enxofre é um dos exemplos mais nocivos e predominantes. Ele é oxidado no ar para formar trióxido de enxofre, que, ao se dissolver em água, forma ácido sulfúrico. Os óxidos de enxofre são contribuintes principais da **chuva ácida**. Um método de prevenir a fuga de SO_2 das operações industriais é reagir SO_2 com CaO para formar sulfito de cálcio ($CaSO_3$).

O monóxido de carbono é encontrado em altas concentrações na exaustão de motores automotivos e na fumaça de cigarros. CO representa um risco para a saúde porque pode formar uma ligação forte com a **hemoglobina** e reduzir a capacidade do sangue para transferir oxigênio dos pulmões.

A **névoa fotoquímica** é uma mistura complexa de componentes na qual tanto os óxidos de nitrogênio quanto o ozônio têm papéis importantes. Os componentes da névoa são gerados principalmente nos motores de automóveis, e o controle da névoa consiste em grande parte no controle das emissões dos automóveis.

O dióxido de carbono e o vapor de água são os principais componentes da atmosfera que absorvem fortemente a radiação infravermelho. CO_2 e H_2O são, em decorrência, críticos na manutenção da temperatura da Terra. As concentrações de CO_2 e outros chamados 'gases estufa' na atmosfera são, portanto, importantes na determinação do clima no mundo inteiro. Como resultado da combustão extensiva de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), o nível de dióxido de carbono da atmosfera tem crescido regularmente.

Seção 18.5 A água do mar contém aproximadamente 3,5% em massa de sais dissolvidos e é descrita como tendo **salinidade** de 35. Como a maior parte da superfície do planeta é constituída por oceanos, futuramente estes serão a principal fonte de água doce para a humanidade. A **dessalinização** é a remoção dos sais dissolvidos da água do mar, ou das águas salobras, para torná-la adequada ao consumo humano. A dessalinização pode ser efetuada por destilação ou por **osmose inversa**.

Seção 18.6 A água doce contém muitas substâncias dissolvidas, inclusive oxigênio, necessárias para os peixes e outras vidas aquáticas. As substâncias decompostas por bactérias são chamadas **biodegradáveis**. Em virtude de a oxidação de substâncias biodegradáveis por bactérias aeróbicas consumir o oxigênio dissolvido, essas substâncias são chamadas rejeitos que necessitam de oxigênio. A presença de uma quantidade excessiva desse tipo de rejeitos na água pode exaurir o oxigênio dissolvido de maneira suficiente para matar os peixes e produzir odores fortes. Os nutrientes vegetais podem contribuir para o problema pelo estímulo do crescimento de plantas que se tornam rejeitos que necessitam de oxigênio quando morrem.

A água disponível de fontes de água doce pode necessitar de tratamento antes que possa ser usada domesticamente. As várias etapas normalmente usadas no tratamento municipal de água incluem filtração grossa, sedimentação, filtração com areia, aeração, esterilização e algumas vezes abrandamento da água. O abrandamento da água é necessário quando a água contém íons como Mg^{2+} e Ca^{2+}, que reagem com sabão para formar escória de sabão. A água contendo tais íons é chamada **água dura**. O **processo calcário–barrilha**, que envolve a adição de CaO e Na_2CO_3 à água dura, é algumas vezes usado em grande escala no abrandamento da água municipal. Em indústrias, as águas de caldeira passam por um processo de abrandamento por **troca iônica**, no qual os íons da água dura são substituídos por íons Na^+.

Seção 18.7 A iniciativa da **química verde** promove o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos compatíveis com a saúde humana e que preservam o ambiente. As áreas nas quais os princípios da química verde podem operar para melhorar a qualidade ambiental incluem escolhas de solventes e reagentes para reações químicas, desenvolvimento de processos alternativos e melhoramentos nos sistemas e práticas existentes.

Exercícios

Atmosfera da Terra

18.1 **(a)** Qual é a base primária para a divisão da atmosfera em diferentes regiões? **(b)** Dê o nome das regiões da atmosfera, indicando o intervalo de altitude para cada uma.

18.2 **(a)** Qual o nome dado para o limite entre a troposfera e a estratosfera? **(b)** Como os limites entre as regiões da atmosfera são determinados? **(c)** Explique por que a estratosfera, que tem mais de 32 km de espessura, tem massa total menor que a troposfera, que tem 16 km de espessura.

18.3 A concentração de ozônio na Cidade do México tem sido medida a 0,37 ppm. Calcule a pressão parcial de ozônio a essa concentração se a pressão atmosférica for 650 torr.

18.4 A partir dos dados da Tabela 18.1, calcule as pressões parciais de dióxido de carbono e argônio quando a pressão atmosférica total for 98,6 kPa.

18.5 A concentração média estimada de monóxido de carbono no ar nos Estados Unidos em 1991 foi de 6,0 ppm. Calcule o número de moléculas de CO em 1,0 L desse ar à pressão de 745 torr e à temperatura de 17 °C.

18.6 **(a)** A partir dos dados da Tabela 18.1, qual é a concentração de neônio na atmosfera em ppm? **(b)** Qual é a concentração de neônio na atmosfera em moléculas por L, supondo pressão atmosférica de 743 torr e temperatura de 295 °C?

Atmosfera externa: ozônio

18.7 A energia de dissociação de uma ligação carbono–bromo é normalmente 210 kJ/mol. Qual é o comprimento de onda máximo de fótons que podem dissociar a ligação C—Br?

18.8 A energia de dissociação da ligação C — Cl no composto CF_3Cl é 339 kJ/mol, enquanto para o composto CCl_4 é 293 kJ/mol. Fótons de qual intervalo de comprimento de onda podem causar a ruptura da ligação C — Cl de apenas uma das moléculas?

18.9 Use as exigências de energia para explicar por que a fotodissociação do oxigênio é mais importante do que a fotoionização do oxigênio a altitudes abaixo de 90 km.

18.10 Dê duas razões pelas quais a fotodissociação de N_2 é um processo relativamente sem importância comparado à fotodissociação de O_2.

18.11 **(a)** Por que a temperatura na estratosfera é mais alta próxima à estratopausa do que perto da tropopausa? **(b)** Explique como o ozônio é formado na estratosfera.

18.12 **(a)** Qual o principal mecanismo pelo qual os átomos de oxigênio são criados a 120 km de elevação? **(b)** Por que os átomos de oxigênio existem por mais tempo à altitude de 120 km que à altitude de 50 km? **(c)** Na superfície da Terra, qual é o significado biológico da camada de ozônio estratosférica?

18.13 O que é hidrofluorocarbono? Por que esses compostos são potencialmente menos prejudiciais à camada de ozônio que os CFCs?

18.14 Desenhe a estrutura de Lewis para o clorofluorocarbono CFC-11, $CFCl_3$. Quais as características químicas dessa substância que lhe permitem efetivamente esgotar a camada de ozônio?

18.15 **(a)** Por que o flúor presente nos clorofluorocarbonos não está também envolvido na diminuição da camada de ozônio? **(b)** Quais são as formas químicas nas quais o cloro existe na estratosfera após a quebra da ligação carbono–cloro?

18.16 Você esperaria que a substância $CFBr_3$ fosse eficiente em diminuir a camada de ozônio, supondo que ela esteja presente na estratosfera? Justifique sua resposta.

Química da troposfera

18.17 Quais são os principais efeitos adversos à saúde de cada um dos seguintes poluentes: **(a)** CO; **(b)** SO_2; **(c)** O_3?

18.18 Compare as concentrações típicas de CO, SO_2 e NO no ar não-poluído (Tabela 18.3) e no ar urbano (Tabela 18.4) e indique em cada caso no mínimo uma possível fonte para os valores mais altos na Tabela 18.4.

18.19 Para cada um dos seguintes gases, faça uma lista de possíveis fontes naturais de ocorrência conhecidas: **(a)** CH_4; **(b)** SO_2; **(c)** NO; **(d)** CO.

18.20 Por que a água da chuva é naturalmente ácida, mesmo na ausência de gases poluentes como SO_2?

18.21 **(a)** Escreva uma equação química que explique como ocorre o ataque calcário por chuva ácida, $CaCO_3$. **(b)** Se uma escultura de calcário fosse tratada para formar uma superfície de sulfato de cálcio, isso ajudaria a diminuir os efeitos da chuva ácida? Justifique sua resposta.

18.22 A primeira etapa na corrosão do ferro na atmosfera é a oxidação de Fe^{2+}. **(a)** Escreva uma equação balanceada para mostrar a reação do ferro com a chuva ácida. **(b)** Você esperaria que o mesmo tipo de reação ocorresse com uma superfície de prata? Justifique sua resposta.

18.23 Os combustíveis para automóveis à base de álcool levam à produção de formaldeído (CH_2O) nos gases de exaustão. Os formaldeídos sofrem fotodissociação, que contribui para a névoa fotoquímica:

$$CH_2O + h\nu \longrightarrow CHO + H$$

O comprimento de onda de luz máximo que pode provocar essa reação é 335 nm. **(a)** Em qual parte do espectro eletromagnético esse comprimento de onda de luz é encontrado? **(b)** Qual é a força máxima de uma ligação, em kJ/mol, que pode ser quebrada pela absorção de um fóton de luz de 335 nm? **(c)** Compare sua resposta para o item (b) com o valor apropriado da Tabela 8.4. O que você pode concluir sobre a energia de ligação C—H no formaldeído?

18.24 Uma reação importante na formação da névoa fotoquímica é a fotodissociação de NO_2:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

O comprimento de onda de luz máximo que pode provocar essa reação é 420 nm. **(a)** Em qual parte do espectro eletromagnético a luz com esse comprimento de onda é encontrada? **(b)** Qual é a força máxima de uma ligação, em kJ/mol, que pode ser quebrada pela absorção de um fóton de luz de 420 nm?

18.25 Explique por que as concentrações de CO_2 na atmosfera afetam a quantidade de energia deixando a Terra, mas não afetam a quantidade de energia entrando a partir do Sol.

18.26 **(a)** Com relação à absorção de energia radiante, o que distingue um gás provocador de efeito estufa de um gás que não provoca tal efeito? **(b)** CH_4 é um gás que provoca efeito estufa, mas Ar não. Como a estrutura molecular de CH_4 poderia explicar por que ele é um gás de efeito estufa?

O oceano do mundo

18.27 Qual é a concentração em quantidade de matéria de Na^+ em uma solução de NaCl cuja salinidade é 5,3 se a solução tiver uma densidade de 1,03 g/mL?

18.28 O fósforo está presente na água do mar em grau de 0,07 ppm em massa. Se o fósforo está presente como fosfato, PO_4^{3-}, calcule a concentração em quantidade de matéria correspondente de fosfato.

18.29 A primeira etapa de recuperação do magnésio da água do mar é a precipitação de $Mg(OH)_2$ com CaO:

$$Mg^{2+}(aq) + CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$$

Qual é a massa de CaO necessária para precipitar $5{,}0 \times 10^6$ g de $Mg(OH)_2$?

18.30 Supondo uma eficiência de recuperação de 10%, quantos litros de água do mar devem ser processados para se obter 10^6 kg de bromo em um processo de produção comercial, supondo a concentração do íon brometo relacionada na Tabela 18.6?

[18.31] Suponha que alguém deseje usar a osmose inversa para reduzir o teor de sal da água salobra com uma concentração total de sal de 0,22 mol/L para 0,01 mol/L, tornando-a potável para consumo humano. Qual é a pressão mínima que se precisa aplicar nos permeadores (Figura 18.14) para se atingir esse objetivo, supondo que a operação ocorra a 298 K? (*Dica:* consulte a Seção 13.5.)

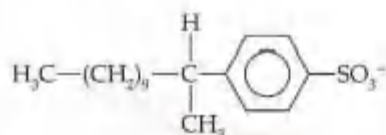
[18.32] Suponha que um aparelho de osmose inversa como o mostrado na Figura 18.15 opere na água do mar, cujas concentrações dos íons constituintes estejam relacionadas na Tabela 18.6, e que a água dessalinizada que sai tenha uma concentração em quantidade de matéria de aproximadamente 0,02 mol/L. Qual a pressão mínima que deve ser aplicada por uma bomba de mão a 305 K para fazer com que a osmose inversa ocorra? (*Dica:* consulte a Seção 13.5.)

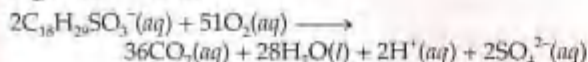
Água doce

18.33 Relacione os produtos comuns formados quando um material orgânico contendo os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio se decompõe **(a)** sob condições aeróbicas; **(b)** sob condições anaeróbicas.

18.34 **(a)** Explique por que a concentração de oxigênio dissolvido na água doce é um indicador importante da qualidade da água. **(b)** Como a solubilidade do oxigênio na água é afetada pelo aumento da temperatura?

18.35 O seguinte ânion orgânico é encontrado nos detergentes:

$$H_3C{-}(CH_2)_9{-}\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}{-}C_6H_4{-}SO_3^-$$

Suponha que o ânion sofra decomposição aeróbica da seguinte maneira:

$$2C_{18}H_{29}SO_3^-(aq) + 51O_2(aq) \longrightarrow 36CO_2(aq) + 28H_2O(l) + 2H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq)$$

Qual é a massa total de O_2 necessária para biodegradar 1,0 g dessa substância?

18.36 A média diária de massa de O_2 usada pela descarga de esgoto nos Estados Unidos é 59 g por pessoa. Quantos litros de água com 9 ppm de O_2 são totalmente exauridos de oxigênio em 1 dia por uma população de 85 mil pessoas?

18.37 Escreva a equação química balanceada para descrever a quantidade de íons magnésio removida no tratamento de água por adição de cal apagada, $Ca(OH)_2$.

18.38 **(a)** Qual das seguintes espécies iônicas é, ou poderia ser, responsável pela dureza em um abastecimento de água: Ca^{2+}; K^+; Mg^{2+}; Fe^{2+}; Na^+? **(b)** Quais propriedades de um íon determinam se ele contribuirá para a dureza da água?

19.39 Qual quantidade de matéria de $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 deveria ser adicionada para abrandar $1{,}0 \times 10^3$ L de água na qual $[Ca^{2+}] = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L e $[HCO_3^-] = 7{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L?

18.40 A concentração de Ca^{2+} de determinado abastecimento de água é $5{,}7 \times 10^{-3}$ mol/L. A concentração de íon bicarbonato, HCO_3^-, na mesma água é $1{,}7 \times 10^{-3}$ mol/L. Qual massa de $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 deve ser adicionada a $5{,}0 \times 10^7$ L dessa água para reduzir o nível de Ca^{2+} para 20% de seu nível original?

18.41 Qual é a função oferecida pela adição de $Al_2(SO_4)_3$ a uma água ligeiramente básica durante o tratamento desta?

18.42 O sulfato ferroso ($FeSO_4$) é geralmente usado como coagulante na purificação da água. O sal de ferro(II) é dissolvido na água a ser purificada, a seguir é oxidado ao estado de ferro(III) pelo oxigênio dissolvido, quando forma $Fe(OH)_3$ gelatinoso, supondo que o pH esteja acima de aproximadamente 6. Escreva a equação química balanceada para a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido, e para a formação de $Fe(OH)_3(s)$ pela reação de $Fe^{3+}(aq)$ com $HCO_3^-(aq)$.

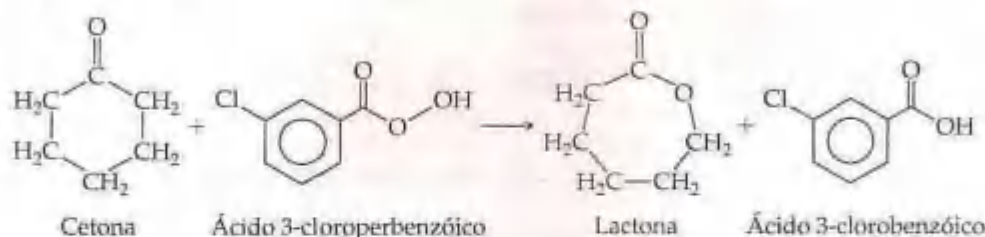
Química verde

18.43 Um dos princípios da química verde é de que é melhor prevenir a formação de resíduos que limpá-los uma vez depois de formados. Como esses princípios se relacionam, se é que se relacionam, com a eficiência energética?

18.44 Discuta como os catalisadores podem tornar os processos mais eficientes energeticamente.

18.45 Explique como o uso de dimetilcarbonato no lugar de fosgênio é coerente com o primeiro princípio da química verde, de que é melhor evitar a produção de resíduos do que encontrar maneiras de limpá-los depois de criados.

18.46 A reação de Baeyer–Villiger é uma reação de oxidação orgânica clássica para converter cetonas a lactonas, como no seguinte exemplo:

Cetona + Ácido 3-cloroperbenzóico ⟶ Lactona + Ácido 3-clorobenzóico

A reação é usada na fabricação de plásticos e medicamentos. Entretanto, o ácido 3-cloroperbenzóico é de certo modo sensível ao choque e propenso a explodir. Em segundo lugar, o ácido 3-clorobenzóico é um produto residual. Um processo alternativo sendo desenvolvido usa o peróxido de hidrogênio e um catalisador consistindo de estanho depositado em um suporte sólido. O catalisador é rapidamente recuperado da mistura da reação. **(a)** Qual você esperaria ser o outro produto da oxidação da cetona à lactona pelo peróxido de hidrogênio? **(b)** Quais os princípios da química verde que são tratados pelo uso do processo proposto?

Exercícios adicionais

18.47 Um amigo seu viu cada um dos seguintes itens em um jornal e gostaria de uma explicação: **(a)** chuva ácida; **(b)** gás de efeito estufa; **(c)** névoa fotoquímica; **(d)** diminuição do ozônio. Dê uma breve explicação para cada termo e identifique um ou dois produtos químicos associados a cada um.

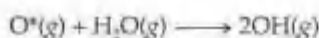
18.48 Suponha que a atmosfera de um outro planeta consista em 17% de Ar, 38% de CH_4 e 45% de O_2. Qual é a massa molar média na superfície? Qual é a massa molar a uma altitude na qual todo o O_2 está fotodissociado?

18.49 Se em média a molécula de O_3 'vive' apenas 100–200 segundos na estratosfera antes de sofrer dissociação, como O_3 pode oferecer qualquer proteção contra a radiação ultravioleta?

18.50 Mostre como as equações 18.7 e 18.9 podem ser somadas para dar a Equação 18.10. (Você pode precisar multiplicar uma das reações por um fator para somá-las apropriadamente.)

18.51 Os *halons* são fluorocarbonos que contêm bromo, tais como $CBrF_3$. Eles são largamente utilizados como agentes espumantes para extintores de incêndio. Como os CFCs, os halons são muito pouco reativos e no final das contas podem difundir-se para a estratosfera. **(a)** Com base nos dados na Tabela 8.4, você espera que a fotodissociação dos átomos de Br ocorra na estratosfera? **(b)** Proponha um mecanismo pelo qual a presença de halons na estratosfera possa levar à diminuição do ozônio estratosférico.

[18.52] O *radical hidroxil*, OH, é formado a baixas altitudes pela reação dos átomos de oxigênio excitados com água:

$$O^*(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2OH(g)$$

Uma vez produzido, o radical hidroxil é muito reativo. Explique por que cada uma das seguintes séries de reações afeta a poluição na troposfera:

(a) $OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$

(b) $OH + CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + OOH$
$OOH + NO \longrightarrow OH + NO_2$

(c) $OH + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$
$CH_3 + O_2 \longrightarrow OOCH_3$
$OOCH_3 + NO \longrightarrow OCH_3 + NO_2$

18.53 Explique, usando o princípio de Le Châtelier, por que a constante de equilíbrio para a formação de NO a partir de N_2 e O_2 aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a constante de equilíbrio para a formação de NO_2 a partir de NO e O_2 diminui com o aumento da temperatura.

18.54 A afinidade do monóxido de carbono pela hemoglobina é aproximadamente 210 vezes a afinidade de O_2. Suponha que uma pessoa inale ar que contém 112 ppm de CO. Se toda a hemoglobina que deixe os pulmões transporta oxigênio ou CO, calcule a fração na forma de carboxiemoglobina.

18.55 O gás natural consiste basicamente em metano, $CH_4(g)$. **(a)** Escreva uma equação química balanceada para a combustão completa do metano para produzir $CO_2(g)$ como o único produto contendo carbono. **(b)** Escreva uma equação química balanceada para a combustão incompleta do metano para produzir $CO(g)$ como o único produto contendo carbono. **(c)** A 25 °C e 1 atm de pressão, qual é a quantidade mínima de ar seco necessária para a completa combustão de 1,0 L de $CH_4(g)$ em $CO_2(g)$? O gás natural tem sido usado na presença de um catalisador para remover

NO e NO_2 de um fluxo de gás industrial. Quais são os prováveis produtos das reações de CH_4 com NO e NO_2 sob tais condições?

18.56 Uma das possíveis conseqüências do aquecimento global é aumento na temperatura da água do oceano. Os oceanos servem como uma 'pia' para CO_2 os dissolvendo grandes quantidades dele. **(a)** Como a solubilidade de CO_2 nos oceanos seria afetada por um aumento na temperatura da água? **(b)** Discuta as implicações de sua resposta para o item (a) no problema do aquecimento global.

18.57 A energia solar que atinge a Terra produz em média 169 watts por metro quadrado. A energia radiada pela superfície da Terra produz em média 390 watts por metro quadrado. Comparando esses números, poderia se esperar que o planeta esfriasse mais rapidamente, mas mesmo assim isso não acontece. Por quê?

18.58 Escreva as equações químicas balanceadas para cada uma das seguintes reações: **(a)** A molécula de óxido nítrico sofre fotodissociação na atmosfera externa. **(b)** A molécula de óxido nítrico sofre fotoionização na atmosfera externa. **(c)** O óxido nítrico sofre oxidação pelo ozônio na estratosfera. **(d)** O dióxido de nitrogênio dissolve-se em água para formar ácido nítrico e óxido nítrico.

18.59 **(a)** Explique por que $Mg(OH)_2$ precipita-se quando o íon CO_3^{2-} é adicionado a uma solução contendo Mg^{2+}. **(b)** $Mg(OH)_2$ precipitará quando 4,0 g de Na_2CO_3 forem adicionados a 1,0 L de uma solução contendo 125 ppm de Mg^{2+}?

18.60 Descreva alguns dos prós e contras do uso do cloro em vez de ozônio como agente desinfetante dos sistemas de abastecimento de água municipais.

18.61 A tecnologia atual de branqueadores de polpa na indústria de papel usa o cloro como agente oxidante. A partir da perspectiva da química verde, dado o que você leu neste capítulo, quais são as deficiências de tal processo?

[18.62] Apontou-se recentemente que podem existir quantidades maiores de NO na troposfera em relação ao passado, devido ao uso massivo de compostos contendo nitrogênio nos fertilizantes. Supondo que NO possa eventualmente difundir-se na estratosfera, como as condições de vida na Terra podem ser afetadas? Quais caminhos químicos NO pode seguir na troposfera?

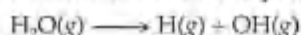
Exercícios cumulativos

18.63 A concentração média estimada de NO_2 no ar nos Estados Unidos em 1994 foi 0,021 ppm. **(a)** Calcule a pressão parcial de NO_2 em uma amostra desse ar quando a pressão atmosférica for 745 torr (99,1 kPa). **(b)** Quantas moléculas de NO estão presentes sob essas condições a 20 °C em um ambiente que mede 4,6 × 4,2 × 2,4 m?

[18.64] Em 1986 a usina de energia elétrica da companhia Georgia Power em Taylorsville, Geórgia, queimou 8.376.726 toneladas de carvão, um recorde norte-americano naquela época. **(a)** Supondo que o carvão fosse 83% de carbono e 2,5% de enxofre, e que a combustão tivesse sido completa, calcule a quantidade em toneladas de dióxido de carbono e dióxido de enxofre produzida pela usina naquele ano. **(b)** Se 55% de SO_2 pudesse ser removido pela reação com CaO em pó para formar $CaSO_3$, quantas toneladas de $CaSO_3$ seriam produzidas?

18.65 O suprimento de água para uma cidade do meio-oeste norte-americano contém as seguintes impurezas: areia grossa; partículas finamente divididas; íon nitrato; trialometanos; fósforo dissolvido na forma de fosfatos; cepas bacterianas potencialmente prejudiciais; substâncias orgânicas dissolvidas. Qual dos seguintes processos ou agentes, se houver algum, é eficiente na remoção de cada uma dessas impurezas: filtração em areia grossa; filtração em carvão ativado; aeração; ozonização; precipitação com hidróxido de alumínio?

18.66 A concentração de H_2O na estratosfera é aproximadamente 5 ppm. Ela sofre fotodissociação como segue:

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$$

(a) Usando a Tabela 8.4, calcule o comprimento de onda necessário para provocar essa dissociação.
(b) Os radicais hidroxil, OH, podem reagir com o ozônio, fornecendo as seguintes reações:

$$OH(g) + O_3(g) \longrightarrow HO_2(g) + O_2(g)$$
$$HO_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + O_2(g)$$

Qual reação total resulta dessas duas reações elementares? Qual é o catalisador na reação total? Justifique sua resposta.

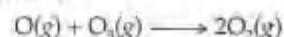
18.67 As entalpias-padrão de formação de ClO e ClO_2 são 101 e 102 kJ/mol, respectivamente. Usando esses dados e os dados termodinâmicos do Apêndice C, calcule a variação de entalpia total para cada etapa no seguinte ciclo catalítico:

$$ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO_2(g) + O_2(g)$$
$$ClO_2(g) + O(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$

Qual é a variação de entalpia para a reação total que resulta dessas duas etapas?

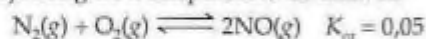
18.68 A principal razão pela qual a destilação é um método dispendioso para a purificação de água é a alta energia necessária para aquecê-la e vaporizá-la. **(a)** Usando a densidade, o calor específico e o calor de vaporização da água do Apêndice B, calcule a quantidade de energia necessária para vaporizar 1,00 galão de água inicialmente a 20 °C. **(b)** Se a energia for fornecida pela eletricidade ao custo de 0,085 dólares/kwh, calcule seu custo. **(c)** Se a água destilada for vendida na mercearia por 1,26 dólares o galão, qual porcentagem do preço de venda representa o custo da energia?

[18.69] Uma reação que contribui para a diminuição do ozônio na estratosfera é a reação direta dos átomos de oxigênio com ozônio:

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$$

A 298 K a constante de velocidade para essa reação é $4{,}8 \times 10^5\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$. **(a)** Com base nas unidades da constante de velocidade, escreva a provável lei de velocidade

dade para essa reação. **(b)** Você esperava que essa reação ocorresse por um processo de etapa elementar única? Explique. **(c)** A partir da ordem de grandeza da constante de velocidade, você espera que a energia de ativação dessa reação seja grande ou pequena? Justifique sua resposta. **(d)** Use os valores de ΔH_f° do Apêndice C para estimar a variação de entalpia para essa reação. Essa reação aumentaria ou abaixaria a temperatura da estratosfera?

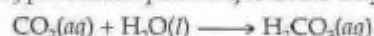
[18.70] Suponha que o equilíbrio em uma mistura de N_2, O_2 e NO seja atingido à temperatura de 2.400 K:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \quad K_{eq} = 0{,}05$$

Se a mistura de reação original consiste em ar no nível do mar e a 1,0 atm em um frasco de 1,0 L, qual é a pressão parcial de NO no equilíbrio a 2.400 K? Qual é a concentração de NO em ppm?

18.71 O dióxido de nitrogênio (NO_2) é a única espécie gasosa importante na atmosfera mais baixa que absorve a luz visível. **(a)** Escreva a(s) estrutura(s) de Lewis para NO_2. **(b)** Como essa estrutura explica o fato de NO_2 se dimerizar para formar N_2O_4? Com base no que você pôde encontrar sobre essa reação de dimerização no livro, seria possível encontrar NO_2 que se forma no ambiente urbano na forma de dímero? Justifique sua resposta. **(c)** O que você esperava como produtos, se houver algum, para a reação de NO_2 com CO? **(d)** Você acha possível que NO_2 gerado em um ambiente urbano migre para a estratosfera? Justifique sua resposta.

[18.72] Se o pH de 1,0 polegada de chuva sobre 1.500 mi^2 for 2,5 quantos quilogramas de H_2SO_4 estão presentes, supondo que ele seja o único ácido que contribui para o pH?

[18.73] A constante da lei de Henry para CO_2 na água a 25 °C é $3{,}1 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} atm^{-1}. **(a)** Qual é a solubilidade de CO_2 na água a essa temperatura se a solução estiver em contato com o ar a uma pressão atmosférica normal? **(b)** Suponha que todo esse CO_2 esteja na forma de H_2CO_3 produzido pela reação entre CO_2 e H_2O:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

Qual é o pH dessa solução?

[18.74] A precipitação de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-33}$) é algumas vezes usada para purificar a água. **(a)** Estime o pH no qual a precipitação de $Al(OH)_3$ começará se uma massa de 2,0 lb de $Al_2(SO_4)$ for adicionada a 1.000 gal de água. **(b)** Aproximadamente qual massa em libras de CaO deve ser adicionada à água para se atingir esse pH?

Capítulo 19

Termodinâmica Química

Figura 19.1 Processo espontâneo. Essa seqüência de fotografias tem sentido inerente: reconhecemos que a foto dos ovos quebrados foi tirada depois da foto dos ovos inteiros. O processo é espontâneo em um sentido, e não espontâneo no sentido inverso.

19.1 Processos espontâneos

No Capítulo 5 abordamos a primeira lei de termodinâmica, a qual afirma que a *energia é conservada*. (Seção 5.2) Em outras palavras, a energia não é criada nem destruída em nenhum processo, como a queda de um tijolo, a fusão de um cubo de gelo ou a combustão de gasolina.[1] A energia pode ser transferida entre o sistema e a vizinhança ou convertida de uma forma à outra, mas a energia total permanece constante. Expressamos a primeira lei de termodinâmica matematicamente como $\Delta E = q + w$, onde ΔE é a variação na energia interna de um sistema, q é o calor absorvido da vizinhança pelo sistema e w é o trabalho realizado no sistema pela vizinhança.

A primeira lei nos ajuda a equilibrar a contabilidade, por assim dizer, entre calor trocado e o trabalho feito em um processo particular ou reação. Porém, uma vez que a energia é conservada, não podemos usar a variação de energia em si como um critério para se avaliar se o processo é favorecido para acontecer; qualquer coisa que fazemos para abaixar a energia do sistema elevará a energia da vizinhança, e vice-versa. Não obstante, a experiência nos diz que certos processos *sempre* acontecerão, embora a energia do universo seja conservada. Por exemplo, água colocada em um congelador se tornará gelo. Um prego deixado ao ar livre enferrujará mais cedo ou mais tarde. Se você tocar um objeto quente, o calor será transferido para você. Para todos esses processos a energia é conservada, como deve ser, de acordo com a primeira lei de termodinâmica. Embora aconteçam sem qualquer intervenção externa, tais processos são conhecidos como **espontâneos**.

Um processo espontâneo tem sentido definido no qual ele acontece. Por exemplo, se você derrubar um ovo sobre uma superfície dura, ele cairá e se quebrará com o impacto (Figura 19.1). Agora imagine que você vê um vídeo no qual um ovo quebrado sobe do chão e se recompõe. Você concluiria que o vídeo simplesmente é passado de trás para frente — ovos quebrados não sobem e se recompõem magicamente! A queda e a quebra de um ovo são espontâneas. Um exemplo de um processo químico com sentido definido é a combustão do gás natural (metano). Uma vez aceso, o gás natural queima-se em uma trempe de fogão, produzindo dióxido de carbono e água (Figura 19.2). O dióxido de carbono e a água não se combinam espontaneamente para formar o metano novamente. A combustão do metano é espontânea. Nenhum processo inverso, a recombinação de um ovo ou a combinação do dióxido de carbono e água para formar metano, é espontâneo, mesmo que a energia seja conservada tanto no sentido direto quanto no inverso. Evidentemente, existe alguma coisa, que não é a energia interna, que determina se um processo é espontâneo ou não.

Figura 19.2 A combustão do gás natural (metano) no ar, produzindo dióxido de carbono e água, é um processo espontâneo, uma vez iniciado.

A espontaneidade de um processo pode depender da temperatura. Considere, por exemplo, o processo endotérmico de fusão do gelo sob pressão atmosférica. Quando $T > 0$ °C, o gelo funde-se espontaneamente; o processo inverso, a água líquida se transformar em gelo, não é espontâneo nessas temperaturas. Entretanto, quando $T < 0$ °C, o contrário é verdadeiro. A água líquida converte-se em gelo espontaneamente, e a conversão do gelo em água *não* é espontânea (Figura 19.3). O que acontece a $T = 0$ °C, no ponto de fusão normal da água? No ponto de fusão normal de uma substância, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio. (Seção 11.6) Nessa temperatura específica as duas fases estão se interconvertendo à mesma velocidade não havendo sentido preferencial para o processo: tanto o processo direto quanto o inverso ocorrem com preferência igual, e o processo não é espontâneo em nenhum sentido.

1 A primeira lei, como dito aqui, não se aplica às reações nucleares, como as que ocorrem nas estrelas ou nos reatores nucleares, nos quais a massa e a energia são interconvertidas. Abordaremos os processos nucleares com mais detalhes no Capítulo 21.

Espontâneo para $T > 0$ °C

Espontâneo para $T < 0$ °C

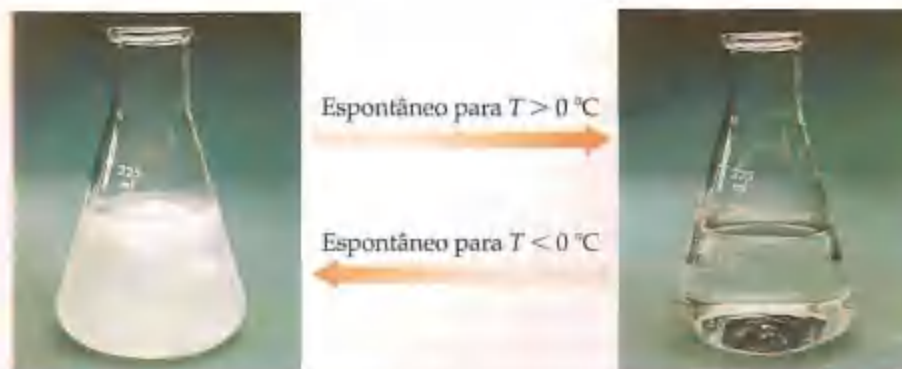



Figura 19.3 A espontaneidade de um processo pode depender da temperatura. A $T > 0$ °C o gelo funde-se espontaneamente em água líquida. A $T < 0$ °C o processo inverso, a água se congelar em gelo, é espontâneo. A $T = 0$ °C os dois estados estão em equilíbrio e nenhuma conversão ocorre espontaneamente.

COMO FAZER 19.1

Determine se os seguintes processos são espontâneos como descritos, são não espontâneos no sentido inverso ou estão em equilíbrio: **(a)** Quando um pedaço de metal aquecido a 150 °C é adicionado à água a 40 °C, a água torna-se mais quente. **(b)** A água à temperatura ambiente decompõe-se em $H_2(g)$ e $O_2(g)$. **(c)** O vapor de benzeno, $C_6H_6(g)$, à pressão de 1 atm, condensa-se em benzeno líquido no ponto de ebulição normal do benzeno, 80,1 °C.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se julgar se cada processo prosseguirá espontaneamente no sentido indicado, no sentido inverso ou em nenhum sentido.

Resolução: **(a)** Esse processo é espontâneo. Se dois objetos em diferentes temperaturas são colocados em contato, o calor é transferido do objeto mais quente para o mais frio. (Seção 5.1) Nessa instância, o calor é transferido do metal quente para a água mais fria. A temperatura final, depois que o metal e a água atingiram a mesma temperatura (equilíbrio térmico), é um valor entre as temperaturas iniciais do metal e da água. **(b)** A experiência nos diz que esse processo é não espontâneo; em vez disso, o processo *inverso* — a reação de H_2 e O_2 para formar água — é espontâneo depois de iniciado por uma faísca ou chama (Figura 5.12). **(c)** Por definição, o ponto de ebulição normal é a temperatura na qual o vapor com uma pressão de 1 atm está em equilíbrio com o líquido. Dessa forma, essa é uma situação de equilíbrio. Nem a condensação do vapor de benzeno nem o processo inverso são espontâneos. Se a temperatura fosse menor que 80,1 °C, a condensação do vapor de benzeno seria espontânea.

PRATIQUE

Sob uma pressão de 1 atm $CO_2(s)$ (Gelo Seco™) sublima-se a –78 °C. A transformação de $CO_2(s)$ em $CO_2(g)$ é um processo espontâneo a –100 °C e 1 atm de pressão?

Resposta: não, o processo inverso é espontâneo a essa temperatura.

Processos reversíveis e irreversíveis

Para entender melhor por que determinados se os processos são espontâneos, precisamos considerar mais de perto as maneiras nas quais o estado de um sistema pode variar. Recorde-se de que as grandezas como temperatura, energia interna e entalpia são *funções de estado*, propriedades que definem um estado e não dependem de como o sistema chegou àquele estado. (Seção 5.2) Vimos também que o calor transferido entre o sistema e as vizinhanças (q), bem como o trabalho realizado pelo ou no sistema (w), *não* são funções de estado; os valores de q e w dependem do caminho específico tomado de um estado a outro.

Um **processo reversível** é um caminho especial no qual o estado de um sistema pode variar. Em um processo reversível, a variação no sistema é feita de tal forma que ele possa ser restaurado ao seu estado original *exatamente* pela reversão da variação. Em outras palavras, podemos reverter completamente a variação no sistema sem variação líquida no sistema ou na vizinhança. Como exemplo de um processo reversível, vamos considerar de novo a interconversão do gelo em água mostrada na Figura 19.3. A 1 atm de pressão, o gelo e a água líquida estão em equilíbrio um com o outro a 0 °C. Agora imagine que fundimos 1 mol de gelo a 0 °C, 1 atm, para formar 1 mol de água líquida a 0 °C, 1 atm. Podemos atingir essa variação adicionando determinada quantidade de calor ao sistema a partir de sua vizinhança: $q = \Delta H_{fus}$. Se quisermos retornar o sistema a seu estado original (gelo a 0 °C), podemos simplesmente reverter o procedimento removendo a mesma quantidade de

Um olhar mais de perto — Reversibilidade e trabalho

Se um processo for espontâneo, ele poderá ser usado para realizar trabalho, como fazemos quando queimamos gasolina nos motores dos carros. Toda a variação de energia associada à queima da gasolina deve ser usada para realizar trabalho, ou existe algum limite? Os cientistas e os engenheiros têm estudado a operação dos motores com essa questão muito prática em mente.

A quantidade de trabalho que podemos extrair a partir de qualquer processo espontâneo depende da maneira pela qual ele é realizado. Para ilustrar essa noção, vamos primeiro considerar o arranjo simples mostrado na figura que acompanha este quadro. Um peso *M* apoiado em uma superfície é nosso sistema. Para simplificar, vamos supor que a corda e as plataformas não têm massa e a roldana não tem atrito. Se não existe contrapeso *m* à direita, a plataforma que suporta o peso *M* cairá para o solo sem a realização de qualquer trabalho na vizinhança. A energia potencial que ele possui é convertida em calor na hora do impacto.

Agora suponha que o contrapeso *m* seja o mesmo que o peso na plataforma, *M*. Se *M* se move de uma altura *h* do solo, ele fará com que *m* seja levantado do solo de uma altura *h*. Isso significa que o sistema (isto é, *M*) também realizará trabalho na vizinhança exatamente igual à perda de sua própria energia potencial no movimento da altura *h* ao solo. Nesse caso, nenhuma energia que *M* possuía inicialmente é convertida em calor. Mas esse processo realmente pode ocorrer? Se *m* é exatamente igual a *M*, não haverá movimento espontâneo de *M*. Entretanto, podemos imaginar uma força infinitamente pequena sendo aplicada, por mais lenta que seja, aos pesos. O processo hipotético resultante é completamente *reversível*. Ele ocorre de tal maneira que o sistema possa ser restaurado a seu estado inicial *exatamente* pela inversão da variação.

Uma variação reversível produz a quantidade máxima de trabalho que pode ser atingida pelo sistema na vizinhança ($w_{rev} = w_{max}$). Apesar de o processo ser hipotético, ele fornece um objetivo pelo qual podemos julgar a eficiência com a qual um dispositivo é capaz de converter energia em trabalho.

Podemos aplicar essas noções a outros processos, como a expansão de um gás. Os gases podem realizar trabalho quando se expandem, pressionando contra uma pressão externa. Imagine um gás ideal se expandindo enquanto mantém-se a temperatura constante. (Um processo que ocorre à temperatura constante é chamado *isotérmico*.)

Com o que uma expansão isotérmica de um gás ideal pode se parecer? Ela ocorrerá apenas se a pressão externa atuando no pistão equilibrar exatamente a pressão exercida pelo gás. Sob essas condições, o pistão não se moverá a menos que imaginemos a pressão externa sendo reduzida infinitamente devagar, permitindo que a pressão do gás confinado se reajuste para manter um equilíbrio entre as duas pressões. Esse processo gradual infinitamente lento no qual as pressões externa e interna estão sempre em equilíbrio é reversível. Se invertermos o processo e comprimirmos o gás da mesma maneira infinitamente lenta, seremos capazes de retornar o gás a seu volume original. O ciclo completo de expansão e compressão nesse processo hipotético, além do mais, é realizado sem qualquer variação na vizinhança. *Um processo é reversível nesse sentido termodinâmico não simplesmente porque o sistema pode retornar à sua condição original, mas porque o ciclo como um todo pode ser realizado sem qualquer variação associada na vizinhança.* Além disso, qualquer processo que não é reversível é irreversível. Uma vez que os processos reais podem na melhor das hipóteses tão-somente aproximar-se da variação de equilíbrio constante e lenta associada a um processo reversível, todos os processos reais são irreversíveis em certo grau. Assim, *qualquer processo espontâneo será irreversível*; mesmo se retornarmos o sistema à condição original, a vizinhança permanecerá mudada.

Existe ainda uma conclusão mais importante para se tirar dos estudos de processos reversíveis. Na Seção 5.2 observamos que nem calor nem trabalho são funções de estado, mas funções de caminho. (Isto é, seus valores dependem de como o processo é realizado.) Entretanto, o trabalho máximo que pode ser realizado (isto é, w_{rev}) tem valor único para qualquer variação específica no sistema. De maneira similar, q_{rev}, o calor ganho ou perdido pelo sistema, se o processo fosse conduzido de maneira reversível, tem também um valor único para qualquer processo específico. Logo qualquer processo, se conduzido de maneira reversível ou não, tem associado a ele grandezas de referência, w_{rev} e q_{rev}, que dependem apenas dos estados inicial e final do sistema. Portanto, w_{rev} e q_{rev} são funções de estado. Isso não contradiz a afirmativa anterior de que *q* e *w* não são funções de estado, porque especificamos que w_{rev} e q_{rev} são os valores para um caminho específico e único, o caminho reversível.

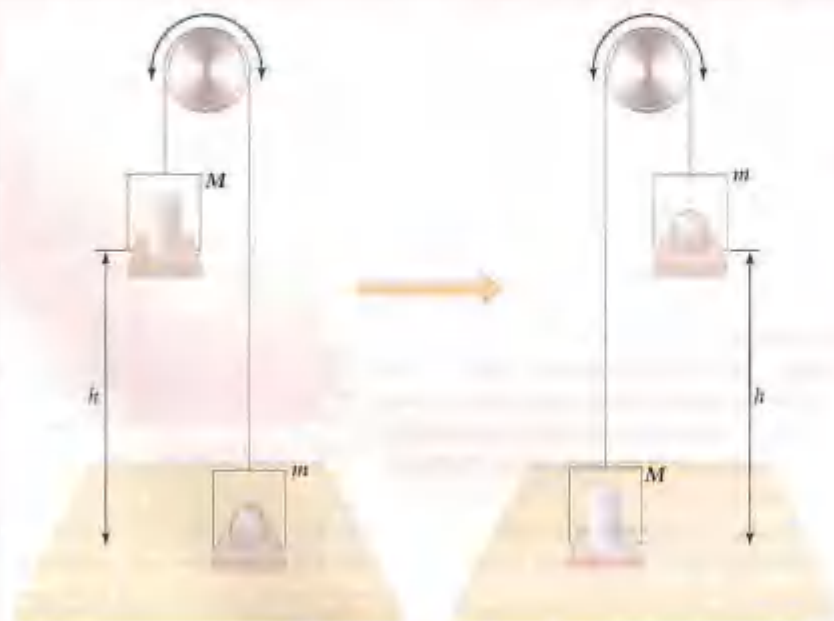
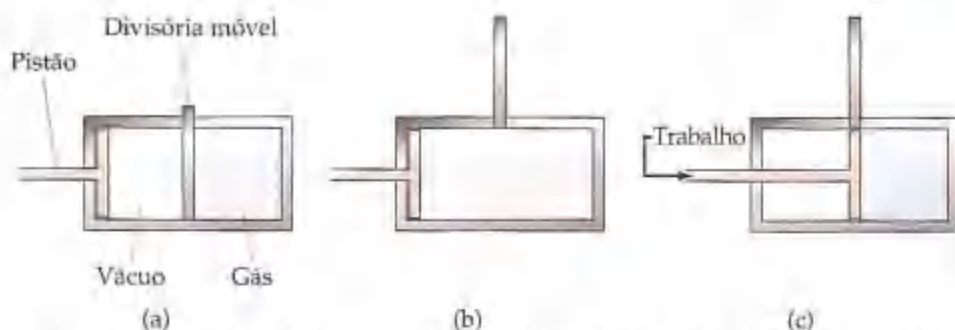



Figura 19.4 A restauração de um sistema a seu estado original após um processo irreversível muda a vizinhança. Em (a) o gás está confinado na metade da direita do cilindro por uma divisória. Quando a divisória é removida (b), o gás expande-se espontaneamente (irreversivelmente) para encher todo o cilindro. Nenhum trabalho é realizado pelo sistema durante a expansão. Em (c) podemos usar o pistão para comprimir o gás de volta ao seu estado inicial. Para fazer isso, necessita-se que a vizinhança realize trabalho no sistema, o que muda a vizinhança para sempre.

calor, ΔH_{fus}, *do* sistema *para* a vizinhança.[2] Depois que revertemos a variação, é como se nada tivesse ocorrido; tanto o sistema quanto a vizinhança estão exatamente como eram no início. É importante reconhecer que existe somente um valor específico de q para qualquer caminho *reversível* entre dois estados de um sistema.

Um **processo irreversível** não pode simplesmente ser revertido para restaurar o sistema e a vizinhança a seus estados originais. Quando um sistema varia por um processo irreversível, ele deve tomar um caminho diferente (com diferentes valores de q e w) para conseguir voltar a seu estado original. Por exemplo, imagine um gás em uma montagem de cilindro e pistão mostrado na Figura 19.4. Quando a separação é removida, o gás expande-se espontaneamente para encher o espaço evacuado. Como o gás está se expandindo para um vácuo sem nenhuma pressão externa oposta, ele não realiza trabalho P-V sobre suas vizinhanças ($w = 0$). (Seção 5.3) Podemos usar o pistão para comprimir o gás de volta ao seu estado original. Mas para fazer isso é necessário que a vizinhança realize trabalho no sistema ($w > 0$). Em outras palavras, o caminho para restaurar o sistema ao seu estado original necessita de um valor diferente de w (e, pela primeira lei da termodinâmica, um diferente valor de q) daquele que fez o caminho pelo qual o sistema foi variado primeiro. A expansão de um gás no vácuo é um processo irreversível. De maneira similar, a fusão do gelo à temperatura ambiente e o congelamento da água a $-30\,^{\circ}C$ são processos irreversíveis.

O fato de que o sistema deve tomar um caminho diferente de volta a seu ponto inicial não é o único aspecto irreversível de um processo irreversível. Observamos antes que quando um processo reversível é revertido, tanto o sistema quanto a vizinhança retornam a suas condições originais. Esse não é o caso para um processo irreversível. Apesar de podermos restaurar o sistema ao seu estado original, escolhendo um caminho diferente, a vizinhança não terá variado de sua condição original.

Não existe nada que possamos fazer para prevenir essas variações na vizinhança — elas são resultado inevitável de processos irreversíveis. Na Seção 19.2, veremos que tais variações necessárias na vizinhança são um aspecto importante da segunda lei da termodinâmica.

Existe uma relação próxima entre a reversibilidade de um processo e o fato de ele ser espontâneo ou estar no equilíbrio. Lembre-se da Figura 19.3, na qual mostramos a fusão espontânea do gelo a $T > 0\,^{\circ}C$ e o congelamento espontâneo da água líquida a $T < 0\,^{\circ}C$. Ambos os processos são irreversíveis. A $T = 0\,^{\circ}C$, o gelo e a água estão em equilíbrio, podendo converter-se no sentido direto ou inverso de maneira reversível. Essas observações são exemplos de dois conceitos muito importantes em relação aos processos reversíveis e irreversíveis:

1. Se um sistema químico está em equilíbrio, os reagentes e os produtos podem se interconverter *reversivelmente*.
2. Em qualquer processo espontâneo, o caminho entre os reagentes e os produtos é *irreversível*.

Finalmente, é importante reconhecer que apenas porque um processo é espontâneo não significa necessariamente que ele ocorrerá a uma velocidade observável. Uma reação espontânea pode ser muito rápida, como no caso de uma neutralização ácido–base, ou muito lenta, como na ferrugem do ferro. A termodinâmica pode nos dizer o *sentido* e a *extensão* de uma reação, mas não diz nada sobre a respectiva *velocidade*.

---

2 Na realidade, para o processo descrito ser verdadeiramente reversível, teríamos de adicionar e remover o calor de maneira infinitamente lenta. Todos os processos reversíveis ocorrem de maneira infinitamente lenta; assim, nenhum processo que podemos observar é verdadeiramente reversível. Poderíamos tornar a fusão do gelo a $0\,^{\circ}C$ quase reversível adicionando calor muito lentamente.

Quais os fatores tornam um processo espontâneo? No Capítulo 5 vimos que a variação de entalpia para um processo é um fator importante na determinação de o processo ser favorável ou não. Os processos nos quais a variação de entalpia no sistema diminui (processos exotérmicos) tendem a ocorrer espontaneamente. Entretanto, veremos que apenas a variação de entalpia de um processo não é suficiente. A espontaneidade de um sistema depende também de como sua desordem varia durante o processo. Na Seção 19.2 consideraremos o problema da desordem mais detalhadamente.

19.2 Entropia e a segunda lei da termodinâmica

Vimos agora vários exemplos de processos que ocorrem espontaneamente, alguns exotérmicos e outros endotérmicos. Para entendermos por que os processos espontâneos ocorrem, vamos considerar a expansão de um gás no vácuo no nível molecular.

Expansão espontânea de um gás

Imagine um gás ideal confinado em um frasco de 1 L a 1 atm de pressão, como mostrado na Figura 19.5. O frasco está conectado por uma torneira fechada a outro frasco de 1 L, que está evacuado. Agora suponha que a torneira seja aberta enquanto o sistema é mantido a temperatura constante. O gás expandirá espontaneamente para o segundo frasco até que a pressão seja 0,5 atm em ambos os frascos. Durante essa expansão a temperatura constante (*isotérmica*) para o vácuo, o gás não realiza trabalho ($w = 0$). Além disso, como a energia de um gás ideal depende apenas da temperatura, que é constante durante o processo, $\Delta E = 0$ para a expansão.[3] Todavia, o processo é espontâneo. O processo inverso, no qual o gás igualmente distribuído entre os dois frascos de forma espontânea move-se inteiramente para dentro de um frasco, é inconcebível. Entretanto, esse processo inverso também não envolve calor transferido ou trabalho realizado. Como a expansão espontânea do gás, ele também teria $\Delta E = 0$. (Lembre-se de que ΔE para o processo inverso é o negativo de ΔE para o processo direto: $\Delta E_{inverso} - \Delta E_{direto} = 0$.) Claramente, algum fator, que não é o calor ou o trabalho, é importante em tornar a expansão do gás espontânea.

Figura 19.5 A expansão de um gás ideal em um espaço evacuado é espontânea. Em (a) o frasco B comporta um gás ideal a 1 atm de pressão e o frasco A está evacuado. Em (b) a torneira conectando os dois frascos foi aberta. O gás ideal expande-se para ocupar ambos os frascos, A e B, à pressão de 0,5 atm. O processo inverso não é espontâneo.

Podemos obter uma idéia do que torna a expansão de um gás espontânea visualizando o gás como um conjunto de partículas em movimento constante, como fizemos na abordagem da teoria cinética molecular dos gases. (Seção 10.7) Quando a torneira é aberta, podemos ver a expansão do gás como resultado final das moléculas de gás movendo-se aleatoriamente por todo o volume maior. Vamos olhar essa idéia um pouco mais de perto. Suponha que fôssemos capazes de seguir duas moléculas de gás à medida que elas realizam seus movimentos. Antes de a torneira ser aberta, ambas as moléculas estão confinadas do lado direito do frasco, como mostrado na Figura 19.6(a). Depois que a torneira é aberta, as moléculas movem-se aleatoriamente por todo o aparelho. Assim, como mostrado na Figura 19.6(b), existem quatro arranjos possíveis nos quais encontramos as duas moléculas. Devido ao movimento aleatório das moléculas, cada um desses quatro arranjos é igualmente possível. Observe agora que apenas um dos quatro arranjos corresponde a ambas as moléculas estarem no frasco do lado direito; a probabilidade é ½ de que cada molécula esteja no frasco do lado direito, logo a probabilidade de *ambas* as moléculas estarem no frasco do lado direito é $(\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$.

Se fôssemos aplicar a mesma análise para *três* moléculas de gás, a probabilidade de que as três estejam no frasco do lado direito ao mesmo tempo é $(\frac{1}{2})^3 = \frac{1}{8}$. Agora vamos considerar um *mol* de gás. A probabilidade de que todas as moléculas estejam no frasco do lado direito ao mesmo tempo é $(\frac{1}{2})^N$, onde $N = 6{,}02 \times 10^{23}$. Esse é um número inacreditavelmente pequeno! Portanto, existe possibilidade praticamente zero de que todas as moléculas de gás sejam encontradas no frasco do lado direito ao mesmo tempo. Essa análise do comportamento microscópico das moléculas de gás leva ao comportamento

3 Aprendemos no quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 5.3 que PV tem as unidades de energia. O produto PV ... energia interna de um gás ideal. Para um gás ideal, $PV = nRT$. Se T é constante, a expressão do lado direito da equação ... constante. A energia do gás, portanto, é constante; dessa forma, para uma variação ocorrendo a temperatura constante, ΔE ...

Figura 19.6 Possíveis localizações de duas moléculas de gás envolvidas na expansão na Figura 19.5. As duas moléculas são representadas por esferas azuis e vermelhas para termos idéia do rastro delas. (a) Antes de a torneira ser aberta, ambas as moléculas estão no frasco da direita. (b) Após a torneira ser aberta, existem quatro arranjos das duas moléculas entre os dois frascos. Apenas um dos quatro arranjos corresponde a ambas as moléculas que estão no frasco da direita. O maior número de arranjos possíveis corresponde a uma maior desordem do sistema.

croscópico esperado: o gás expande-se espontaneamente para encher tanto o frasco da esquerda quanto o da direita, e não voltará todo espontaneamente para o frasco da direita.

O gás expande-se por causa de a tendência das moléculas em espalhar-se entre os diferentes arranjos que elas podem assumir. Antes da torneira ser aberta, existe apenas uma distribuição possível das moléculas: todas estão no frasco do lado direito. Quando a torneira é aberta, o arranjo no qual todas as moléculas estão no frasco do lado direito é apenas um de um número extremamente grande de arranjos possíveis. Os arranjos mais prováveis são aqueles nos quais existem basicamente números iguais de moléculas em cada frasco. Quando o gás se espalha por todo o aparelho, qualquer molécula poderia estar em qualquer um dos frascos em vez de confinada no frasco do lado direito. Conseqüentemente, dizemos que os arranjos das moléculas de gás tornam-se mais aleatórios e desordenados do que eram quando as moléculas de gás estavam inteiramente no frasco do lado direito. Como vimos antes, *os processos nos quais a desordem do sistema aumenta tendem a ocorrer espontaneamente.* (Seção 13.1) Veremos em breve que essa idéia é a base da segunda lei da termodinâmica.

Entropia

A expansão isotérmica de um gás é espontânea por causa do aumento na aleatoriedade ou desordem das moléculas de gás com a expansão. Vamos estender esse conceito para dois outros processos espontâneos que temos abordado. Primeiro, o gelo funde-se espontaneamente a temperaturas acima de seu ponto de fusão mesmo esse sendo um processo endotérmico. (Seção 11.6) Em segundo lugar, sais como $NH_4NO_3(s)$ e $KCl(s)$ dissolvem-se rapidamente em água mesmo sendo $\Delta H_{dissol} > 0$. (Seção 13.1) Com base na entalpia, ambos os processos são desfavoráveis. Porém, cada um compartilha alguma coisa em comum com a expansão de um gás: em cada um desses processos os produtos estão em um estado mais aleatório ou desordenado que os reagentes.

Vamos primeiro considerar a fusão do gelo. As moléculas de água que constituem o cristal de gelo são mantidas rigidamente unidas na rede cristalina (Figura 19.7). Quando o gelo se funde, as moléculas de água podem se

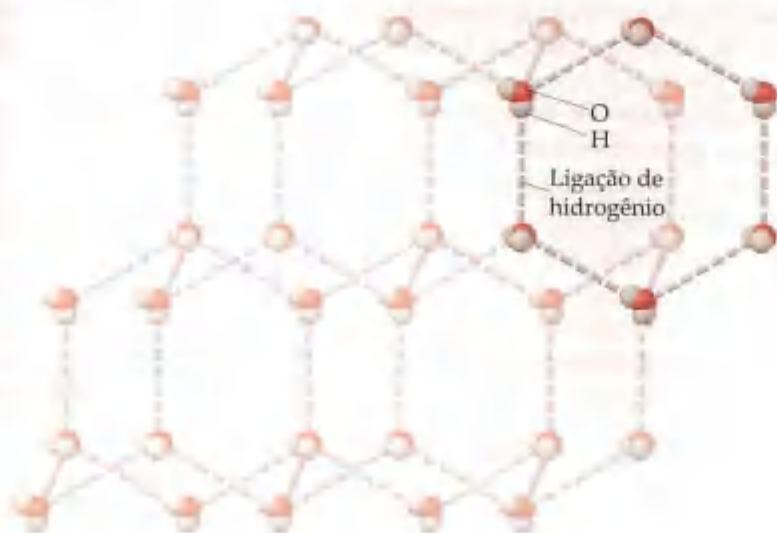



Figura 19.7 Estrutura do gelo, um sistema bem ordenado.

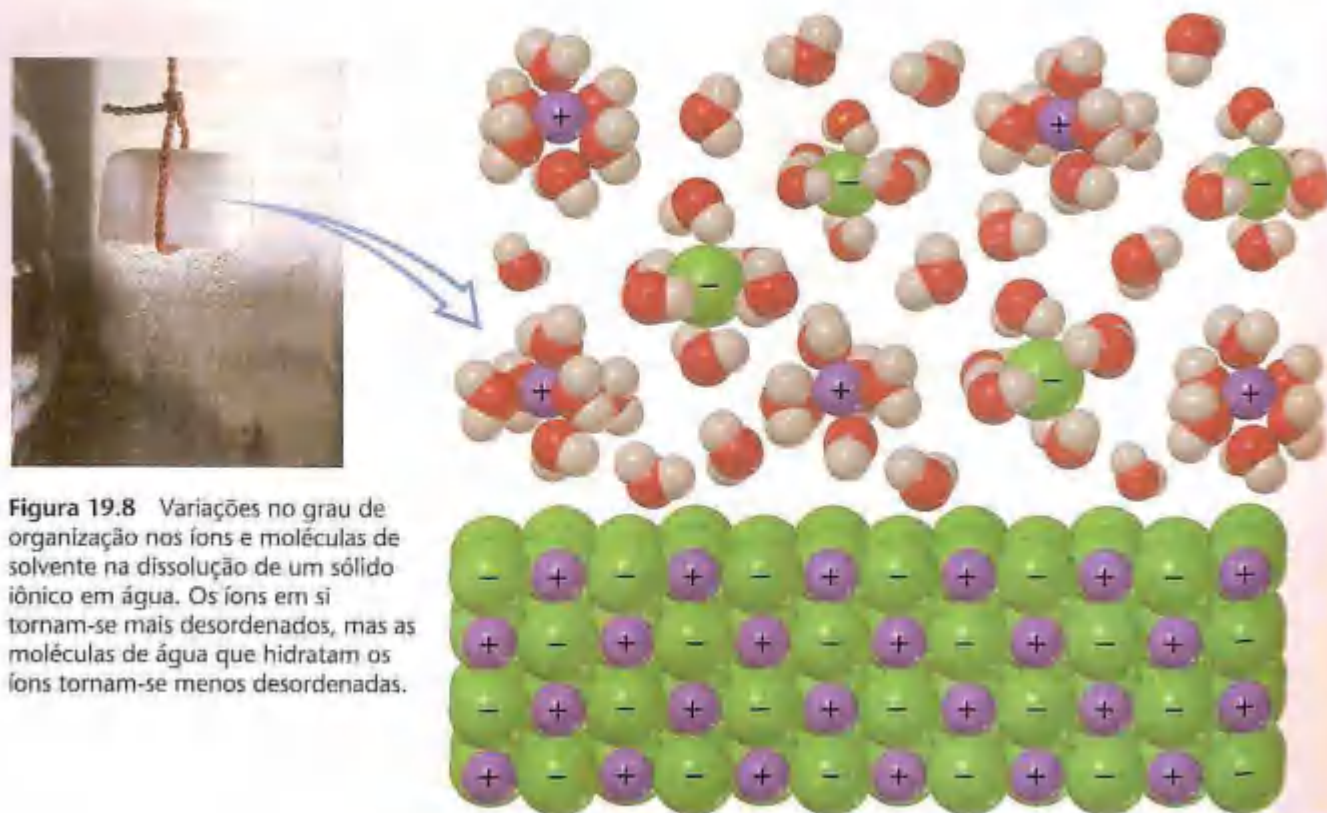



Figura 19.8 Variações no grau de organização nos íons e moléculas de solvente na dissolução de um sólido iônico em água. Os íons em si tornam-se mais desordenados, mas as moléculas de água que hidratam os íons tornam-se menos desordenadas.

mover livremente ao redor umas em relação às outras e torcerem-se. Portanto, na água líquida as moléculas individuais de água estão mais aleatoriamente distribuídas que no sólido. A estrutura sólida bem organizada é substituída por uma estrutura líquida bem mais desordenada.

Uma situação similar aplica-se a um cristal de KCl quando ele se dissolve em água. Em KCl sólido os íons K^+ e Cl^- estão em estado cristalino altamente ordenado. (Seção 11.7) Quando o sólido se dissolve, os íons podem se movimentar livremente ao redor na água. Eles estão em estado muito mais aleatório e desordenado que anteriormente. Entretanto, ao mesmo tempo, as moléculas de água são mantidas ao redor dos íons como água de hidratação, como mostrado na Figura 19.8. (Seção 13.1) Essas moléculas de água estão em estado *mais* ordenado do que antes porque estão agora confinadas ao ambiente imediato dos íons. Portanto, a dissolução de um sal envolve ambos os processos, de desordenar *e* de ordenar. Os processos de desordem geralmente são dominantes, sendo o efeito total um aumento na desordem do sistema na dissolução da maioria dos sais em água.

Como esses exemplos ilustram, a variação na desordem com a variação na energia afeta a espontaneidade dos processos químicos. A desordem é expressa por uma grandeza termodinâmica chamada **entropia**, dado o símbolo *S*. *Quanto mais desordenado ou aleatório um sistema, maior a sua entropia.* Da mesma forma que a energia e a entalpia interna, a entropia é uma função de estado. (Seção 5.2) A variação na entropia de um sistema, $\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$, depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não do caminho particular pelo qual o sistema varia. Um valor positivo de ΔS indica que o estado final é mais desordenado que o inicial. Assim, quando um gás expande dentro de um volume maior, como na Figura 19.5, sua entropia aumenta e ΔS é um número positivo. De forma semelhante, quando o gelo se funde, o sistema torna-se mais desordenado e $\Delta S > 0$. Um valor negativo para ΔS indica que o estado final é mais ordenado ou menos aleatório que o estado inicial.

COMO FAZER 19.2

Considerando a desordem nos reagentes e produtos, determine se ΔS é positivo ou negativo para cada um dos seguintes processos:

(a) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

(b) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$

(c) $4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$

Solução

Análise: dadas três equações, pede-se determinar o sinal de ΔS para esses processos.

Planejamento: o sinal de ΔS será positivo se existir aumento na desordem e negativo se houver diminuição. Portanto, precisamos avaliar cada equação para determinar se existe aumento ou diminuição na desordem ou aleatoriedade.

Resolução: (a) A evaporação de um líquido é acompanhada por grande aumento no volume. Um mol de água (18 g) ocupa aproximadamente 18 mL como um líquido e 22,4 L como um gás na CTP. Como as moléculas estão distribuídas por um volume muito maior no estado gasoso que no líquido, aumento na desordem acompanha vaporização. Portanto, ΔS é positivo.

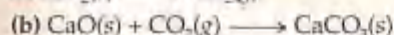
(b) Nesse processo, os íons em solução, que podem se movimentar livremente em um volume maior de solução, formarão um sólido no qual os íons estarão confinados em um volume menor, em posições altamente odernadas. Portanto, ocorre diminuição na desordem, e ΔS é negativo.

(c) As partículas de um sólido estão muito mais altamente ordenadas e confinadas em localizações específicas que as moléculas de gás. Como o gás é convertido para uma parte de um produto sólido, a desordem diminui e ΔS é negativo.

PRATIQUE

Indique se cada uma das seguintes reações produz aumento ou diminuição na entropia do sistema:

(a) $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g)$

(b) $CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$

Respostas: **(a)** aumenta; **(b)** diminui.

Relacionando a entropia à transferência de calor e temperatura

Nesse ponto da abordagem você pode pensar que a entropia é um conceito abstrato que parece desconectado das outras grandezas que temos abordado. Entretanto, podemos relacionar a variação na entropia a outras grandezas familiares; em particular, a variação na entropia está relacionada ao calor transferido durante o processo. A maneira pela qual calculamos ΔS a partir de outras grandezas termodinâmicas envolve o uso de cálculo e, geralmente, fica além do objetivo deste livro. Entretanto, existem alguns casos especiais nos quais podemos determinar o valor de ΔS.

A entropia é uma função de estado. Para entendermos a relação entre a variação na entropia e o calor, precisamos relembrar que o calor *não* é uma função de estado. (Seção 5.2) Suponha um sistema que sofre um processo no qual ele varia de um estado inicial (estado 1) para um estado final (estado 2). O calor transferido durante o processo, q, depende do caminho que tomamos a partir do estado 1 para o estado 2. Para relacionar ΔS ao calor, precisamos considerar um tipo específico de caminho do estado 1 para o estado 2,[4] ou seja, um caminho *reversível*. Na Seção 19.1 abordamos os processos reversíveis, como a fusão do gelo a 0 °C. Como podemos observar, existe apenas um valor específico de q para qualquer caminho reversível entre dois estados. Denominaremos a transferência de calor transferido ao longo de tal caminho como q_{rev}, onde o índice inferior 'rev' lembra-nos que o caminho entre os estados é reversível.

Para um processo que ocorre a temperatura constante, a variação de entropia do sistema é o valor de q_{rev} dividido pela temperatura absoluta:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (T \text{ constante}) \qquad [19.1]$$

Apesar de existirem muitos caminhos alternativos que poderiam levar o sistema do estado 1 ao estado 2, existe apenas um valor possível para q_{rev}. Como q_{rev} e T são ambos independentes do caminho, S é uma função de estado. Portanto, a Equação 19.1 aplica-se a *qualquer* processo isotérmico entre os estados, não apenas àqueles que são reversíveis.

Um exemplo de processo reversível que ocorre a temperatura constante, no qual as fases estão em equilíbrio, é a água entrando em ebulição a 100 °C. Vamos calcular a variação de entropia, ΔS_{vap}, quando 1 mol de água for convertido em 1 mol de vapor a 1 atm de pressão. A quantidade de calor transferida para o sistema durante esse pro-

4 A relação inicial entre ΔS e o calor transferido em um processo reversível é similar à relação peculiar entre ΔH e o calor transferido a pressão constante. (Seção 5.3)

cesso, q_{rev}, é o calor de vaporização, ΔH_{vap}, e a temperatura na qual o processo é reversível é o ponto de ebulição normal, T_e. (Seção 11.4) Para H_2O, ΔH_{vap} = +40,67 kJ/mol e T_e = 100 °C = 373 K. Assim,

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_e} = \frac{(1\text{ mol})(+40{,}67\text{ kJ/mol})(1.000\text{ J}/1\text{ kJ})}{(373\text{ K})} = +109\text{ J/K}$$

Observe que a variação na entropia é positiva; as moléculas de $H_2O(g)$ têm mais desordem que as de $H_2O(l)$. A unidade para ΔS, J/K, é a energia dividida pela temperatura, o que esperávamos da Equação 19.1.

COMO FAZER 19.3

O elemento mercúrio, Hg, é um líquido prateado à temperatura ambiente. O ponto de congelamento normal do mercúrio é −38,9 °C; a respectiva entalpia molar de fusão é ΔH_{fus} = 2,29 kJ/mol. Qual é a variação de entropia do sistema quando 50,0 g de Hg(*l*) se congela no ponto de fusão normal?

Solução

Análise: primeiro admitimos que Hg(*l*) e Hg(*s*) estão em equilíbrio no ponto de congelamento normal. Como tal, o congelamento de Hg(*l*) em seu ponto de congelamento é um processo reversível, semelhante ao ponto de ebulição da água no ponto de ebulição normal. Em seguida supomos que o congelamento é um processo *exotérmico*; o calor é transferido do sistema para a vizinhança quando um líquido congela ($q < 0$). A entalpia de fusão é definida para a fusão. Como o congelamento é o processo inverso da fusão, a variação de entalpia que acompanha o congelamento de 1 mol de Hg é $-\Delta H_{fus}$ = −2,29 kJ/mol.

Planejamento: podemos usar $-\Delta H_{fus}$ e a massa atômica de Hg para calcular q para o congelamento de 50,0 g de Hg:

$$q = (-2{,}29\text{ kJ/mol de Hg})\left(\frac{1.000\text{ J}}{1\text{ kJ}}\right)\left(\frac{1\text{ mol de Hg}}{200{,}59\text{ g de Hg}}\right)(50{,}0\text{ g de Hg}) = -571\text{ J}$$

O congelamento no ponto normal é um processo reversível, logo podemos usar esse valor de q como q_{rev} na Equação 19.1. Entretanto, devemos primeiro converter a temperatura para K: −38,9 °C = (−38,9 + 273,15) K = 234,3 K.

Resolução: podemos agora calcular o valor de ΔS_{sis}:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = (-571\text{ J})/(234{,}3\text{ K}) = -2{,}44\text{ J/K}$$

Conferência: a variação de entropia é negativa, implicando que o sistema se torna mais ordenado durante o processo. Isso faz sentido porque os sólidos são mais ordenados (entropia mais baixa) que os líquidos. Observe também que a ordem de grandeza dessa variação de entropia é muito menor que aquela para a conversão de um mol de $H_2O(l)$ para $H_2O(g)$, que calculamos anteriormente. Os gases são muito mais desordenados que os líquidos ou sólidos. As ordens de grandeza das variações de entropia para processos que envolvem a conversão de um sólido ou líquido para um gás (ou vice-versa) geralmente são maiores que para processos que envolvem apenas sólidos e líquidos.

PRATIQUE

O ponto de ebulição normal do etanol, C_2H_5OH, é 78,3 °C (veja a Figura 11.12), e sua entalpia molar de vaporização é 38,56 kJ/mol. Qual é a variação de entropia quando 68,3 g de $C_2H_5OH(g)$ a 1 atm de pressão se condensa em líquido no ponto de ebulição normal?

Resposta: −163 J/K

Segunda lei da termodinâmica

Com a introdução do conceito de entropia, agora estamos em posição de abordar por que determinados processos são espontâneos. A lei que expressa o conceito de que existe um sentido inerente no qual o processo ocorre é chamada **segunda lei da termodinâmica**.

No contexto da química, a segunda lei geralmente é expressa em termos de entropia. Devemos considerar tanto a variação na entropia do sistema *quanto* a variação na entropia da vizinhança. A variação total na entropia, chamada *variação na entropia do universo*, e simbolizada por ΔS_{univ}, é a soma das variações na entropia do sistema, ΔS_{sis}, e da vizinhança, ΔS_{vizin}:

ATIVIDADES
Expansão do gás no vácuo, Possível orientação de três moléculas de gás

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin} \quad [19.2]$$

Um olhar mais de perto Variação de entropia da expansão

A expansão do gás ilustrada na Figura 19.5 provoca um aumento na entropia. Para ilustrar como essa entropia pode ser calculada, podemos empregar a Equação 19.1, que se aplica à expansão de um gás ideal. Para uma expansão isotérmica, o trabalho reversível é dado por *:

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Lembre-se de que, para esse processo, $\Delta E = 0$. Assim, usando a Equação 5.5, vemos que $q_{rev} = -w_{rev}$. Então, usando a Equação 19.1,

$$\Delta S_{sis} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Para 1,00 L de um gás ideal a 1 atm de pressão, supondo que a temperatura seja 0 °C, $n = 4{,}46 \times 10^{-2}$ mol. Portanto, escolhendo a unidade apropriada para R (Tabela 10.2), temos:

$$\Delta S_{sis} = (4{,}46 \times 10^{-2}\ \text{mol})\left(\frac{8{,}314\ \text{J}}{\text{mol K}}\right)(\ln 2) = 0{,}26\ \text{J/K}$$

Esse aumento na entropia é uma medida da aleatoriedade ou desordem molecular no sistema, que se deve à expansão. A segunda lei da termodinâmica, em conseqüência, é sobre probabilidade: *sob a influência da energia de movimento, um sistema tende a assumir o estado de probabilidade máxima.*

* Para a dedução dessa fórmula de trabalho reversível de expansão é necessário cálculo. Não é preciso memorizar.

Em termos de ΔS_{univ}, a segunda lei pode ser expressa como segue: em qualquer processo reversível, $\Delta S_{univ} = 0$, enquanto em qualquer processo irreversível (espontâneo), $\Delta S_{univ} > 0$. Podemos resumir essas afirmativas com as duas equações seguintes:

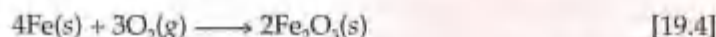
$$\textit{Processo reversível:}\quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin} = 0$$

$$\textit{Processo irreversível:}\quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin} > 0 \qquad [19.3]$$

Portanto, *a entropia do universo aumenta em qualquer processo espontâneo.* Contrariamente à energia, a entropia *não* é conservada; ΔS_{univ} está continuamente crescendo.

Para entender as implicações da segunda lei da termodinâmica, pense em arrumar sua mesa — arquivar os papéis, colocar as canetas e lápis em seus lugares, e assim por diante. Se a mesa é escolhida como sistema, a entropia do sistema *diminui* durante o processo: a mesa está bem mais ordenada do que estava antes de ser arrumada. Mas para atingir essa maior organização para o sistema, você, como parte da vizinhança, teve de metabolizar alimentos para realizar o trabalho de arrumá-la. Durante o processo você também gerou calor, liberado no ar ao seu redor. Esses efeitos levam a *aumento* na entropia da vizinhança. A segunda lei exige que o aumento na entropia da vizinhança *deve* ser maior que a diminuição na entropia do sistema, de tal forma que $\Delta S_{univ} > 0$.

Os sistemas químicos exibem o mesmo comportamento, isto é, a entropia do universo deve aumentar durante um processo espontâneo mesmo se a entropia do sistema diminuir. Por exemplo, vamos considerar a oxidação espontânea de ferro a $Fe_2O_3(s)$ (Figura 19.9):

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s) \qquad [19.4]$$

Como abordado em "Como fazer 19.2", esse processo espontâneo resulta em diminuição na entropia do sistema. Entretanto, como a reação é exotérmica, a entropia da vizinhança aumenta à medida que o calor liberado aumenta o movimento térmico das moléculas da vizinhança. Ainda não consideramos como *calcular* a variação na entropia da vizinhança; todavia, a segunda lei nos diz que $\Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin} > 0$. Nenhum processo que produz ordem (diminuição na entropia) em um sistema pode prosseguir sem produzir desordem igual ou ainda maior (aumento na entropia) em sua vizinhança.

Espontâneo

Figura 19.9 A oxidação do ferro, como neste prego, é um processo espontâneo. A reação, Equação 19.4, leva à diminuição na entropia do sistema — isto é, ΔS_{sis} é negativo. Todavia, a segunda lei exige que ΔS_{univ} seja positivo, o que significa que ΔS_{vizin} é um número positivo cujo valor é maior que ΔS_{sis}.

Uma circunstância especial da segunda lei diz respeito à variação de entropia em um **sistema isolado**, um sistema que não troca energia ou matéria com sua vizinhança. Por exemplo, quando um gás se expande sob as condições mostradas na Figura 19.5, não existe troca de calor, de trabalho ou de matéria com a vizinhança; o gás está em um sistema isolado. Qualquer processo que ocorre em um sistema isolado deixa a vizinhança completamente invariável. Por isso, uma vez que S é uma função de estado, $\Delta S_{vizin} = 0$ para tais processos. Assim, para o caso especial de um sistema isolado, a segunda lei torna-se:

$$\textit{Processo reversível, sistema isolado: } \Delta S_{sis} = 0$$

$$\textit{Processo irreversível, sistema isolado: } \Delta S_{sis} > 0 \quad [19.5]$$

COMO FAZER 19.4

Considere a fusão reversível de 1 mol de gelo em um banho grande, isotérmico, contendo água a 0 °C e 1 atm de pressão. A entalpia de fusão do gelo é 6,01 kJ/mol. Calcule a variação de entropia no sistema e na vizinhança, bem como a variação total na entropia do universo para esse processo.

Solução

Análise e Planejamento: dado o $\Delta H_{fusão}$ para o gelo, pede-se calcular as variações de entropia para o sistema, para a vizinhança e para o universo para a fusão de 1 mol de gelo a 0 °C e 1 atm de pressão. Como o gelo e o banho de água estão na mesma temperatura, o processo descrito é teoricamente reversível. Sob essas condições, adições lentas e regulares de quantidades infinitesimais de calor farão com que o gelo se funda sem variar a temperatura do sistema. Uma vez que o processo envolve a fusão de *1 mol* de gelo, a quantidade de calor absorvida pelo gelo é igual à entalpia molar de fusão, 6,01 kJ. De acordo com a *primeira lei da termodinâmica*, uma quantidade igual de calor deve ser fornecida pela vizinhança. Podemos empregar a Equação 19.1 para calcular as variações de entropia.

Resolução: a variação de entropia associada à fusão de 1 mol de gelo é:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{fusão}}{T} = \left(\frac{6{,}01 \text{ kJ/mol}}{273 \text{ K}}\right)\left(\frac{1.000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}\right) = 22{,}0 \text{ J/mol K}$$

A variação de entropia da vizinhança, ΔS_{vizin}, tem a mesma ordem de grandeza porém sinal contrário, porque o calor flui da vizinhança para o sistema. A variação líquida de entropia no universo é, dessa forma, zero, como esperaríamos para um processo reversível.

PRATIQUE

A entalpia molar de vaporização para o bromo líquido é 30,71 kJ/mol. Calcule a variação de entropia no sistema, na vizinhança e no universo para a vaporização reversível de 1 mol de bromo líquido (Br_2) em seu ponto de ebulição normal (59 °C).

Resposta: 93 J/K mol

A química e a vida A entropia e a vida

Os seres vivos são altamente organizados. Uma folha de ginkgo, por exemplo, revela os belos padrões de forma mostrados na Figura 19.10(a). Os sistemas animais, eles próprios são estruturas incrivelmente complexas nas quais um hospedeiro de substâncias se agrupa de maneira organizada para formar células, tecidos, órgãos e assim por diante. Esses vários componentes devem funcionar em sincronia para que o organismo como um todo seja viável. Se mesmo assim um sistema-chave extravia-se muito de seu melhor estado, o organismo como um todo pode morrer.

Para fazer um ser vivo a partir de suas moléculas componentes, como uma folha de ginkgo a partir de moléculas de açúcar, celulose e outras substâncias presentes na folha, é necessária uma redução muito grande na entropia. Parece, então, que os seres vivos devem violar a segunda lei da termodinâmica. Eles parecem se tornar espontaneamente mais, não menos, organizados à medida que se desenvolvem. Entretanto, para se ter uma visão global, devemos levar em conta a vizinhança.

Sabemos que um sistema pode se tornar mais organizado — isto é, fazer se mover no sentido de uma entropia mais baixa — se realizarmos trabalho nele. Quando realizamos trabalho em um gás, por exemplo, comprimindo-o isotermicamente, a entropia do gás diminui. A energia para realizar trabalho é fornecida pela vizinhança, e o processo da variação líquida de entropia no universo é positivo. O que é interessante sobre os seres vivos é que eles são organizados para recrutar espontaneamente a energia a partir de sua vizinhança. Alguns seres vivos unicelulares, chamados *autótrofos*, capturam energia da luz solar e a armazenam em moléculas como açúcares e gorduras (Figura 19.10(b)). Outros, chamados *heterótrofos*, absorvem moléculas de alimentos a partir de sua vizinhança e as quebram em seu sistema digestivo para fornecer a energia necessária. Entretanto, qualquer que seja a maneira de existência, os seres vivos obtêm sua organização à custa da vizinhança. Cada célula existe à custa de um aumento na entropia do universo

Figura 19.10 (a) Esta folha de ginkgo representa um ser vivo altamente organizado. (b) A cianobactéria absorve luz e utiliza a energia para sintetizar as substâncias necessárias para crescer.

No restante deste capítulo nos deteremos basicamente nos sistemas que encontramos, em vez de focarmos sua vizinhança. Para simplificar a notação, geralmente nos referiremos à variação de entropia do sistema meramente como ΔS em vez de indicar explicitamente ΔS_{sis}.

19.3 Interpretação molecular da entropia

Na Seção 19.2 introduzimos a entropia como função de estado. Vimos que a entropia de um sistema é um indicador de sua aleatoriedade ou desordem. Como químicos, normalmente estamos interessados em relacionar as observações macroscópicas que fazemos no sistema com a descrição microscópica de um sistema em termos de átomos e moléculas. Nesta seção olharemos mais de perto como a estrutura e o comportamento das moléculas afetam sua entropia. Aprenderemos também a terceira lei da termodinâmica, que diz respeito à entropia das substâncias em zero absoluto.

Já vimos que a expansão de um gás, que é uma observação macroscópica, pode ser explicada pelo exame do comportamento microscópico das moléculas de gás. A entropia do sistema aumenta ($\Delta S > 0$) à medida que as moléculas de gás se espalham em um volume maior. Analogamente, as mudanças de fase do sólido para o líquido ou do líquido para o gasoso também levam ao aumento da entropia do sistema.

Outros processos levam à diminuição na entropia do sistema. Por exemplo, a condensação de um gás ou o congelamento de um líquido resulta em aumento na ordem do sistema; em decorrência, a entropia diminui para esses processos ($\Delta S < 0$). Uma reação que leva à diminuição no número de moléculas gasosas geralmente leva à diminuição na entropia. Por exemplo, considere a reação entre o óxido nítrico e o gás oxigênio para formar gás dióxido de nitrogênio:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad [19.6]$$

A variação da entropia para essa reação é negativa ($\Delta S < 0$) porque três moléculas de gás reagem para formar duas moléculas de gás (Figura 19.11).

Como podemos relacionar essas variações na entropia no nível molecular? Para a reação na Equação 19.6, a formação de novas ligações N — O impõe mais ordem no sistema; o fato de que os átomos do sistema estão mais 'atados' nos produtos que nos reagentes ocasiona a diminuição na entropia do sistema. A formação de novas ligações diminui o número de *graus de liberdade*, ou formas de movimento, disponíveis para os átomos, isto é, os átomos podem se movimentar menos livremente de maneira aleatória por causa da formação de novas ligações. Em geral, quanto maior o número de graus de liberdade de um sistema, maior sua entropia.

Os graus de liberdade das moléculas estão associados com três tipos diferentes de movimento para a molécula. A molécula inteira pode se mover livremente em uma direção, como nos movimentos das moléculas de gás. Chamamos tal movimento de **movimento translacional**. As moléculas em um gás têm mais movimento translacional que aquelas em um líquido, que por sua vez têm mais movimento translacional que as moléculas em um sólido. Os átomos em uma molécula podem também sofrer **movimento vibracional**, no qual se movem periodicamente em direção e para longe um do outro, de forma muito parecida com a que um diapasão vibra em torno de sua forma de

Figura 19.11 A diminuição no número de moléculas gasosas leva à diminuição na entropia do sistema. Quando $NO(g)$ e $O_2(g)$ em (a) reagem para formar $NO_2(g)$ em (b), o número de moléculas gasosas diminui. Os átomos têm menor grau de liberdade porque se formam novas ligações N — O, e a entropia diminui.

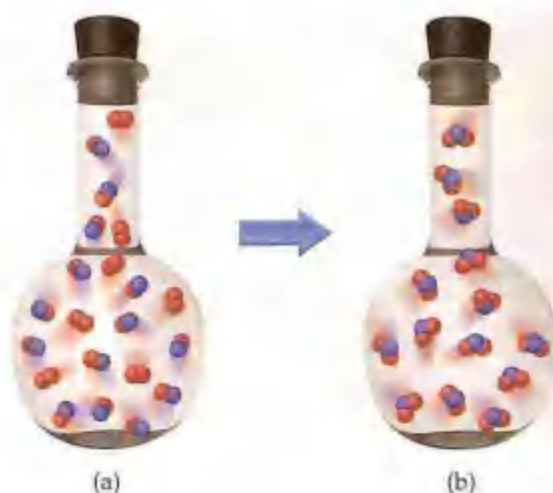



Figura 19.12 Exemplos de movimentos vibracionais e rotacionais, ilustrados para a molécula de água. Os movimentos vibracionais envolvem deslocamentos periódicos dos átomos uns em relação aos outros. Os movimentos rotacionais envolvem o giro da molécula em torno de um eixo.

equilíbrio. Além disso, as moléculas podem possuir **movimento rotacional**, como se estivessem rodando como piões. A Figura 19.12 mostra os movimentos vibracionais e um dos movimentos rotacionais possíveis para a molécula de água. Essas formas de movimento são as maneiras pelas quais a molécula pode armazenar energia. Quanto maior a energia armazenada no movimento translacional, vibracional ou rotacional, maior a entropia.

Se diminuirmos a energia térmica de um sistema baixando a temperatura, a energia armazenada nas formas de movimento translacional, vibracional ou rotacional diminui. À medida que menos energia é armazenada, a entropia do sistema diminui. Se mantivermos a diminuição da temperatura, atingiremos um estado no qual esses movimentos serão inexistentes, um ponto de perfeita ordem? Essa questão é tratada pela **terceira lei da termodinâmica**, que afirma que *a entropia de uma substância cristalina pura no zero absoluto é zero:* $S(0\text{ K}) = 0$.

ATIVIDADE
Entropia molecular

A Figura 19.13 mostra esquematicamente um sólido cristalino puro. No zero absoluto as unidades da rede estão sem movimento térmico em seus sítios na rede. A condição $S = 0$ corresponde à ordem perfeita. Se esse arranjo pudesse ser atingido, os átomos e as moléculas individuais estariam em uma rede cristalina *perfeita*, bem como definida na posição que elas podem ter. À medida que a temperatura é aumentada do zero absoluto, os átomos ou moléculas no cristal ganham energia na forma de movimento vibracional ao redor de suas posições na rede. Assim, os graus de liberdade do cristal aumentam. A entropia da rede, com isso, aumenta com a temperatura porque o movimento vibracional faz com que os átomos ou moléculas estejam menos ordenados.

O que acontece à entropia da substância à proporção que continuamos a aquecê-la? A Figura 19.14 é um gráfico de como a entropia de uma substância varia com a temperatura. Vemos que a entropia do sólido continua a crescer constantemente com o aumento da temperatura até o ponto de fusão do sólido. Quando o sólido se funde, os átomos ou moléculas podem se mover livremente ao redor de todo o volume da substância. Os graus de liberdade adicionados para as moléculas individuais aumentam bastante a entropia da substância. Conseqüentemente verificamos aumento acentuado na entropia até o ponto de fusão. Depois que todo o sólido se fundiu em líquido, a temperatura aumenta novamente e, com ela, a entropia.

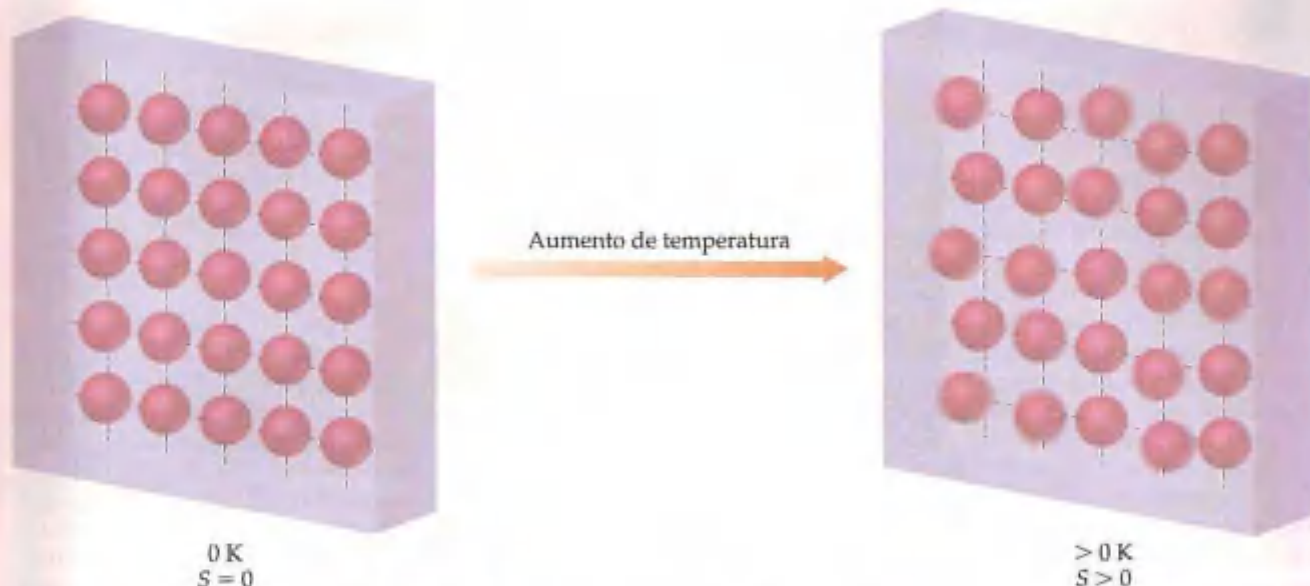



Figura 19.13 Um sólido cristalino perfeitamente ordenado a 0 K e acima de 0 K. No zero absoluto todas as unidades da rede estão em seus sítios de rede, destituídas de movimento térmico. Conforme a temperatura aumenta, os átomos ou moléculas ganham energia e exibem movimento vibracional crescente.

No ponto de ebulição do líquido ocorre outro aumento abrupto na entropia. Podemos entender esse aumento como resultante do volume aumentado no qual as moléculas podem ser encontradas. Aumento no volume significa aumento na aleatoriedade. À proporção que o gás é aquecido, a entropia aumenta continuamente à medida que mais energia é armazenada no movimento translacional das moléculas de gás. A temperaturas mais altas a distribuição das velocidades moleculares está espalhada em direção a valores maiores (Figura 10.18). A expansão da faixa de velocidades das moléculas de gás leva a maior energia cinética e maior desordem; conseqüentemente há maior entropia.

A entropia geralmente aumenta com o aumento da temperatura. Além disso, as entropias das fases de determinada substância seguem a ordem $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gás}$. Essa ordem encaixa-se perfeitamente na imagem dos graus de desordem relativa em sólidos, líquidos e gases. (Seção 11.1)

Podemos estender essas observações sobre as variações de entropia de uma substância pura para fornecer algumas generalizações sobre as variações de entropia esperadas para reações químicas. Em geral, espera-se que a entropia aumente para processos nos quais:

1. Os líquidos ou as soluções sejam formados a partir de sólidos.
2. Os gases sejam formados a partir de sólidos ou líquidos.
3. O número de moléculas de gás aumente durante a reação química.

ATIVIDADE
Entropia e temperatura

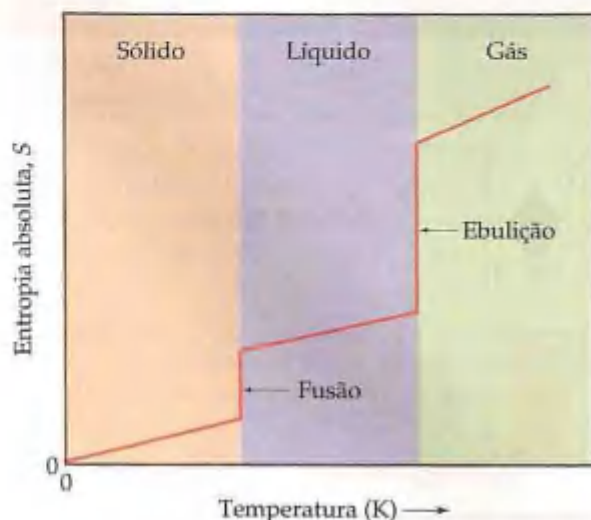



Figura 19.14 Variações de entropia que ocorrem à medida que a temperatura de um sólido cristalino é aumentada a partir do zero absoluto.

Um olhar mais de perto Entropia, desordem e Ludwig Boltzmann

A entropia de um sistema está relacionada à sua desordem. O fato de que podemos assinalar um valor definitivo para a entropia de um sistema implica que a desordem pode de alguma forma ser quantificada. A relação quantitativa entre a entropia e a desordem foi primeiro estabelecida pelo físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844–1906). Boltzmann concluiu que a desordem de um estado específico de um sistema, e portanto sua entropia, está relacionada com o número de arranjos possíveis de moléculas no estado.

Podemos ilustrar a idéia de Boltzmann usando as mãos no jogo de pôquer mostradas na Tabela 19.1. A probabilidade de que uma mão de pôquer contenha cinco cartas *específicas* é a mesma, independentemente de quais cinco cartas são especificadas. Portanto, existe uma probabilidade igual de lidar com qualquer das mãos específicas mostradas na Tabela 19.1. Entretanto, a primeira mão, uma seqüência real (do dez até o ás de um único naipe), ocorre muito mais ordenadamente que a segunda mão, um 'nada'. A razão para isso é clara se comparamos o número de arranjos de cinco cartas que correspondem à seqüência real com o número que corresponde a um nada. Existem apenas quatro mãos de pôquer que estão no 'estado' de uma seqüência real; em comparação, existem 1,3 milhões de mãos com nada. O estado nada tem maior grau de desordem que o estado de seqüência real porque existem muito mais arranjos de cartas que correspondem ao estado nada.

Usamos um raciocínio similar quando abordamos a expansão isotérmica de um gás (Figura 19.5). Quando a torneira é aberta, existem mais arranjos possíveis das moléculas de gás, como mostrado na Figura 19.6. Portanto, a aleatoriedade é maior quando a torneira está aberta. Analogamente, existem mais arranjos possíveis das moléculas de H_2O na água líquida que no gelo (Figura 1.4). Conseqüentemente, a água líquida é mais desordenada que o gelo.

Boltzmann mostrou que a entropia em um sistema isolado é igual a uma constante multiplicada pelo logaritmo natural do número de arranjos possíveis dos átomos ou moléculas no sistema:

$$S = k \ln W \qquad [19.7]$$

W é o número de arranjos possíveis no sistema, e k é uma constante conhecida como *constante de Boltzmann*. A constante de Boltzmann é o 'equivalente atômico' da constante dos gases, R. Ela é igual a R (geralmente expressa em joules) dividida pelo número de Avogadro:

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8{,}31 \text{ J/mol K}}{6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1{,}38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Supõe-se que uma substância cristalina pura no zero absoluto tem apenas um arranjo de átomos ou moléculas, isto é, $W = 1$. Assim, a Equação 19.7 é coerente com a terceira lei da termodinâmica: se $W = 1$, então $S = k \ln 1 = 0$. A qualquer temperatura acima do zero absoluto, os átomos adquirem energia, mais arranjos tornam-se possíveis, e assim $W > 1$ e $S > 0$.

Boltzmann deu muitas outras contribuições significativas para a ciência, particularmente na área da *mecânica estatística*, que é a derivação grosso modo das propriedades termodinâmicas para grandes coleções de átomos ou moléculas usando as leis de probabilidade. Por exemplo, a distribuição das velocidades moleculares, mostrada na Figura 10.19, é derivada usando-se a mecânica estatística; tais gráficos são conhecidos como *distribuições de Maxwell–Boltzmann*.

Infelizmente, a vida de Boltzmann teve um final trágico. Ele acreditava fervorosamente na existência dos átomos que, tão estranho quanto possa parecer para nós agora, era um ponto de vista controverso na física no começo do século XX. Com a saúde debilitada e incapaz de aturar os ataques intelectuais contínuos a suas crenças, Boltzmann cometeu suicídio em 5 de setembro de 1906. Ironicamente, foi apenas alguns anos mais tarde que o trabalho de Thomson, Millikan e Rutheford promoveu a aceitação do modelo do núcleo do átomo. (Seção 2.2) Apesar de Boltzmann ter feito muitas contribuições para a ciência, a conexão entre a entropia e a desordem é indubitavelmente sua maior contribuição e está gravada na lápide de seu túmulo (Figura 19.15).

TABELA 19.1 Comparação do número de combinações que podem levar a uma mão com seqüência real e a uma mão com 'nada' no pôquer

Mão	Estado	Número de mãos que levam a esse estado
	Seqüência real	4
	'Nada'	1.302.540

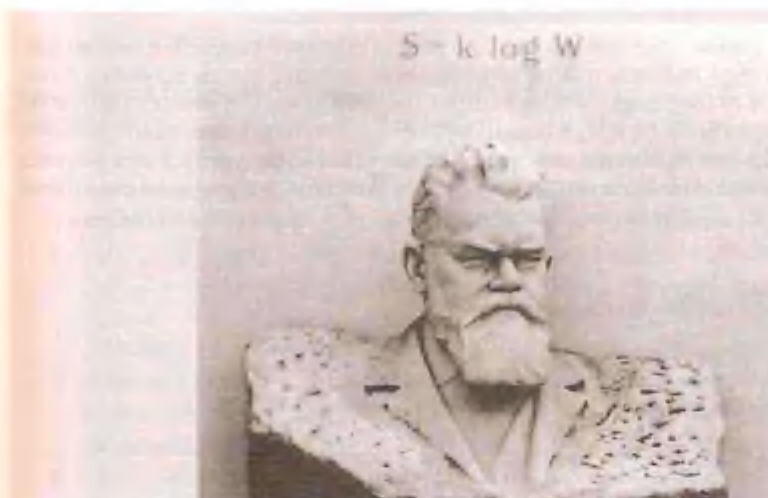



Figura 19.15 Lápide do túmulo de Ludwig Boltzmann, em Viena, tem gravada sua famosa relação entre a entropia de um estado e o número de arranjos disponíveis no estado (na época de Boltzmann, 'log' era usado para representar o logaritmo natural).

COMO FAZER 19.5

Escolha a amostra de matéria que tem a maior entropia em cada par, e justifique sua escolha: **(a)** 1 mol de $NaCl(s)$ ou 1 mol de $HCl(g)$ a 25 °C; **(b)** 2 mols de $HCl(g)$ ou 1 mol de $HCl(g)$ a 25 °C; **(c)** 1 mol de $HCl(g)$ ou 1 mol de $Ar(g)$ a 25 °C; **(d)** 1 mol de $N_2(s)$ a 24 K ou 1 mol de $N_2(g)$ a 298 K.

Solução

Análise e Planejamento: precisamos selecionar o sistema em cada par que tem a maior entropia. Para fazer isso examinamos o estado do sistema e a complexidade das moléculas que ele compreende.

Resolução: **(a)** HCl gasoso tem maior entropia porque os gases são mais desordenados que os sólidos. **(b)** A amostra contendo 2 mols de HCl tem duas vezes a entropia da amostra contendo 1 mol. **(c)** A amostra de HCl tem maior entropia porque a molécula de HCl é mais capaz de armazenar energia em mais formas que Ar. As moléculas de HCl podem rodar ou vibrar; os átomos de Ar não. **(d)** A amostra de N_2 gasoso tem maior entropia porque os gases são mais desordenados que os sólidos.

PRATIQUE

Escolha a substância com a maior entropia em cada caso: **(a)** 1 mol de $H_2(g)$ na CTP ou 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C e 0,5 atm; **(b)** 1 mol de $H_2O(s)$ a 0 °C ou 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C; **(c)** 1 mol de $H_2(g)$ na CTP ou 1 mol de $SO_2(g)$ na CTP; **(d)** 1 mol de $N_2O_4(g)$ na CTP ou 2 mols de $NO_2(g)$ na CTP.

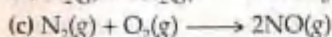
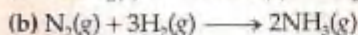
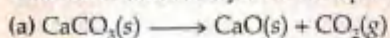
Respostas: **(a)** 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C e 0,5 atm; **(b)** 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C; **(c)** 1 mol de $SO_2(g)$ na CTP; **(d)** 2 mols de $NO_2(g)$ na CTP.

COMO FAZER 19.6

Determine se a variação de entropia do sistema em cada uma das seguintes reações isotérmicas é positiva ou negativa.

(a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

(b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

(c) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

Solução

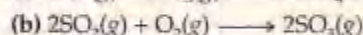
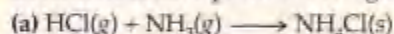
Análise e Planejamento: pede-se determinar o sentido da variação de entropia em cada processo químico. Ao comparar as entropias de reagentes e produtos, olhamos para ver qual tem a maior quantidade de matéria de gás e, se relevante, quais são compostos de mais moléculas complexas.

Resolução: (a) A variação de entropia aqui é positiva porque um sólido é convertido em um sólido e em um gás. As substâncias gasosas geralmente possuem mais entropia que os sólidos; assim, sempre que os produtos contiverem maior quantidade de matéria de gás que os reagentes, a variação de entropia será provavelmente positiva. (b) A variação de entropia na formação de NH_3 a partir de N_2 e H_2 é negativa porque existem menores quantidades de matéria de gás no produto que nos reagentes. **(c)** Isso representa um caso no qual a variação de entropia será pequena porque a mesma quantidade de matéria de gás está envolvida nos reagentes e nos produtos. É impossível determinar o sinal de ΔS com base nas abordagens vistas até aqui, mas podemos supor que ΔS será muito próximo de zero.

PRATIQUE

Determine se ΔS é positivo ou negativo em cada um dos seguintes processos:

(a) $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

(b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

(c) resfriar o gás nitrogênio de 20 °C para −50 °C

Respostas: **(a)** negativo; **(b)** negativo; **(c)** negativo.

19.4 Variações de entropia nas reações químicas

Na Seção 5.5 abordamos como a calorimetria pode ser usada para medir ΔH para reações químicas. Não existe método comparável e fácil para medir ΔS para uma reação. Entretanto, por meio de medidas experimentais da variação da capacidade calorífica com a temperatura, podemos determinar a entropia absoluta, S, para muitas substâncias a qualquer temperatura. (A teoria e os métodos usados para essas medidas e cálculos estão além do objetivo deste livro.) As entropias absolutas são baseadas no ponto de referência de entropia zero para sólidos cristalinos perfeitos a 0 K (a terceira lei). As entropias são geralmente tabeladas como grandezas molares, em unidades de joules por mol Kelvin (J/mol K).

Os valores de entropia molar das substâncias em seus estados-padrão são conhecidos como **entropias molares padrão** e são denominados $S°$. O estado-padrão para qualquer substância é definido como a substância pura a 1 atm de pressão.[5] A Tabela 19.2 relaciona os valores de $S°$ para várias substânciaas a 298 K; o Apêndice C fornece uma lista mais extensiva.

Podemos fazer várias observações sobre os valores de $S°$ na Tabela 19.2:

1. Diferentemente das entalpias de formação, as entropias molares padrão dos elementos na temperatura de referência de 298 K não são zero.
2. As entropias molares padrão dos gases são maiores que as entropias de líquidos e sólidos, coerente com a interpretação das observações experimentais, como representado na Figura 19.14.
3. As entropias molares padrão geralmente aumentam com o aumento das massas molares. (Compare Li(s), Na(s) e K(s).)
4. As entropias molares padrão normalmente aumentam com o aumento do número de átomos na fórmula de uma substância.

Essas duas últimas observações são consistentes com a abordagem de movimento molecular na Seção 19.3. Em geral, o número e a importância dos graus de liberdade vibracionais das moléculas aumentam com o aumento da massa e do número de átomos.

A variação de entropia em uma reação química é determinada pela soma das entropias dos produtos menos a soma das entropias dos reagentes:

TABELA 19.2 Entropias molares padrão de algumas substâncias a 298 K

Substância	$S°$, J/mol K
Gases	
$H_2(g)$	130,7
$N_2(g)$	191,6
$O_2(g)$	205,2
$H_2O(g)$	188,8
$NH_3(g)$	192,5
$CH_3OH(g)$	237,6
$C_6H_6(g)$	269,2
Líquidos	
$H_2O(l)$	69,9
$CH_3OH(l)$	126,8
$C_6H_6(l)$	172,8
Sólidos	
$Li(s)$	29,1
$Na(s)$	51,3
$K(s)$	64,7
$Fe(s)$	27,3
$FeCl_3(s)$	142,3
$NaCl(s)$	72,3

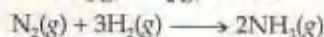
5 A pressão-padrão usada em termodinâmica não é mais 1 atm. Ela agora é baseada na unidade SI para pressão, o pascal (Pa). A pressão-padrão é 10^5 Pa, grandeza conhecida como um *bar*: 1 bar = 10^5 Pa = 0,987 atm. Como 1 bar difere apenas 1,3% de 1 atm, continuaremos a considerar a pressão-padrão 1 atm.

$$\Delta S° = \sum nS°(\text{produtos}) - \sum mS°(\text{reagentes}) \quad [19.8]$$

Como na Equação 5.31, os coeficientes n e m são os coeficientes na equação química, como ilustrado no "Como fazer 19.7".

COMO FAZER 19.7

Calcule $\Delta S°$ para a síntese de amônia a partir de $N_2(g)$ e $H_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular a variação de entropia para a síntese de amônia a partir de seus elementos constituintes. Os valores de entropia molar padrão para os reagentes e o produto são dados na Tabela 19.2.

Resolução: usando a Equação 19.8, temos:

$$\Delta S° = 2S°(NH_3) - [S°(N_2) + 3S°(H_2)]$$

Substituindo os valores apropriados de $S°$ da Tabela 19.2, obtém-se:

$$\begin{aligned}\Delta S° &= (2\text{ mols})(192{,}5\text{ J/mol K}) - [(1\text{ mol})(191{,}6\text{ J/mol K}) + (3\text{ mols})(130{,}6\text{ J/mol K})]\\ &= -198{,}4\text{ J/K}\end{aligned}$$

O valor de $\Delta S°$ é negativo, em concordância com a suposição qualitativa de "Como fazer 19.6(b)".

PRATIQUE

Usando as entropias-padrão do Apêndice C, calcule a variação de entropia-padrão, $\Delta S°$, para a seguinte reação a 298 K:

$$Al_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Al(s) + 3H_2O(g)$$

Resposta: 180,39 J/K

Variações de entropia na vizinhança

Os valores de entropia absoluta tabelados podem ser usados para calcular a variação de entropia-padrão que ocorre em um sistema, uma reação química, por exemplo, como descrito há pouco. Mas e quanto à variação de entropia que ocorre na vizinhança? Devemos admitir que a vizinhança serve basicamente como grande fonte de calor (ou escoadouro de calor) de temperatura constante. A variação na entropia da vizinhança dependerá de quanto calor for absorvido ou fornecido pelo sistema. Para um processo isotérmico, a variação de entropia da vizinhança é dada por:

$$\Delta S_{vizin} = \frac{-q_{sis}}{T} \quad [19.9]$$

Para uma reação que ocorre a pressão constante, q_{sis} é simplesmente a variação da entalpia para a reação, ΔH. Para a reação de "Como fazer 19.7", a formação de amônia a partir de $H_2(g)$ e $N_2(g)$ a 298 K, q_{sis} é a variação de entalpia para a reação sob condições-padrão, $\Delta H°$. (Seção 5.7) Usando os procedimentos descritos na Seção 5.7, temos:

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= 2\Delta H_f^\circ[NH_3(g)] - 3\Delta H_f^\circ[H_2(g)] - \Delta H_f^\circ[N_2(g)]\\ &= 2(-46{,}19\text{ kJ}) - 3(0\text{ kJ}) - (0\text{ kJ}) = -92{,}38\text{ kJ}\end{aligned}$$

Assim, a 298 K a formação de amônia a partir de $H_2(g)$ e $N_2(g)$ é exotérmica. A absorção de calor liberado pelo sistema resulta em aumento na entropia da vizinhança:

$$\Delta S_{vizin} = \frac{92{,}38\text{ kJ}}{298\text{ K}} = 0{,}310\text{ kJ/K} = 310\text{ J/K}$$

Observe que a ordem de grandeza da entropia adquirida pela vizinhança (310 J/K) é maior que a entropia dispendida pelo sistema (198,4 J/K, como calculado em "Como fazer 19.7"):

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin} = -198{,}4\text{ J/K} + 310\text{ J/K} = 112\text{ J/K}$$

Como ΔS_{univ} é positivo para qualquer reação espontânea, esse cálculo indica que quando $NH_3(g)$, $H_2(g)$ e $N_2(g)$ estão juntos em seus estados-padrão (cada um a 1 atm de pressão), o sistema de reação se movimenta es-

pontaneamente no sentido de formação de $NH_3(g)$. Tenha em mente que, enquanto os cálculos termodinâmicos indicam que a formação da amônia é espontânea, eles não nos dizem nada sobre a velocidade na qual a amônia é formada. O estabelecimento do equilíbrio nesse sistema dentro de um período razoável de tempo necessita de um catalisador, como abordado na Seção 15.6.

Figura 19.16 Josiah Willard Gibbs (1839–1903) foi a primeira pessoa a obter um título de Ph.D. em Ciências em uma universidade norte-americana (Yale, 1863). De 1871 até a sua morte, ele manteve a cadeira de Física Matemática em Yale. Gibbs desenvolveu muito da base teórica que levou ao desenvolvimento da termodinâmica química.

19.5 Energia livre de Gibbs

Temos visto exemplos de processos endotérmicos espontâneos, como a dissolução do nitrato de amônio em água. (Seção 13.1) Aprendemos na nossa abordagem sobre processos de dissolução que a força motriz para um processo endotérmico espontâneo é o aumento na desordem, ou entropia, do sistema. Entretanto, temos encontrado processos que são espontâneos e mesmo assim prosseguem com *diminuição* na entropia do sistema, como a formação altamente exotérmica de cloreto de sódio a partir de seus elementos constituintes. (Seção 8.2) Os processos espontâneos que resultam em diminuição na entropia do sistema são sempre exotérmicos. Deve haver uma maneira de usar ΔH e ΔS para determinar se certa reação que ocorre a temperatura e pressão constantes será espontânea. Os meios para fazer isso foi desenvolvido primeiro pelo matemático norte-americano J. Willard Gibbs (1839–1903). Gibbs (Figura 19.16) propôs uma nova função de estado, agora chamada **energia livre de Gibbs** (ou apenas **energia livre**). A energia livre de Gibbs, G, de um estado é definida como:

$$G = H - TS \qquad [19.10]$$

onde T é a temperatura absoluta. Para um processo que ocorre a temperatura constante, a variação na energia livre do sistema, ΔG, é dada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad [19.11]$$

Para ver como a função G se relaciona com a espontaneidade da reação, lembre-se de que para uma reação que ocorre a temperatura e pressão constante:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin} = \Delta S_{sis} + \left(\frac{-\Delta H_{sis}}{T}\right)$$

Multiplicando ambos os lados por $(-T)$, obtemos:

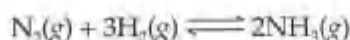
$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} \qquad [19.12]$$

Comparando as equações 19.12 e 19.11, vemos que a variação da energia livre em um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes, ΔG, é igual a $-T\Delta S_{univ}$. Sabemos que para processos espontâneos, ΔS_{univ} é positivo. Assim, o sinal de ΔG fornece-nos informações extremamente valiosas sobre a espontaneidade de processos que ocorrem a temperatura e pressão constantes. Se tanto T quanto P são constantes, a relação entre o sinal de ΔG e a espontaneidade de uma reação é como segue:

1. Se ΔG é negativo, a reação é espontânea no sentido direto.
2. Se ΔG é zero, a reação está em equilíbrio.
3. Se ΔG é positivo, a reação no sentido direto é não espontânea; deve-se fornecer trabalho a partir da vizinhança para fazer com que ela ocorra. Entretanto, a reação inversa será espontânea.

Geralmente, extrai-se uma analogia entre a variação da energia livre de Gibbs durante uma reação espontânea e a variação da energia potencial quando uma pedra arredondada rola em uma colina. A energia potencial em um campo gravitacional 'dirige' a pedra até ela atingir o estado de energia potencial mínima no vale (Figura 19.17(a)). Analogamente, a energia livre de um sistema químico diminui até que ela atinja um valor mínimo (Figura 19.17(b)). Quando esse mínimo é atingido, existe um estado de equilíbrio. *Em um processo espontâneo a temperatura e pressão constantes, a energia livre sempre diminui.*

Como ilustração específica dessas idéias, vamos retornar ao processo de Haber para a síntese de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio, que abordamos exaustivamente no Capítulo 15:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Imagine que temos um frasco de reação que permite manter temperatura e pressão constantes e que um catalisador que permite que a reação prossiga a uma velocidade razoável. O que acontecerá se carregarmos o frasco com quantidade de matéria de N_2 e três vezes essa quantidade de matéria de H_2? Como vimos na Figura 15.6(a), N_2 e H_2 reagem espontaneamente para formar NH_3 até que o equilíbrio seja atingido. Em cada caso a energia livre do sistema é diminuída no sentido do equilíbrio que representa um mínimo na energia livre. Ilustramos esses casos na Figura 19.18.

Essa é uma boa hora para nos lembrarmos do significado do quociente de reação, Q, para um sistema que não está em equilíbrio. (Seção 15.5) Lembre que quando $Q < K_{eq}$, existe um excesso de reagentes em relação aos produtos. A reação prosseguirá espontaneamente no sentido direto para atingir o equilíbrio. Quando $Q > K_{eq}$, a reação prosseguirá espontaneamente no sentido inverso. No equilíbrio, $Q = K_{eq}$. Ilustramos esses pontos na Figura 19.18. Na Seção 19.7 veremos como usar o valor de Q para calcular o valor de ΔG para sistemas que não estão em equilíbrio.

Figura 19.17 Analogia entre a variação de energia potencial de uma pedra arredondada descendo uma colina (a) e a variação da energia livre em uma reação espontânea (b). A posição de equilíbrio em (a) é determinada pela energia potencial mínima disponível para o sistema. A posição de equilíbrio em (b) é determinada pela energia livre mínima disponível para o sistema.

Variações da energia livre padrão

A energia livre é uma função de estado, como a entalpia. Podemos tabelar as **energias livres padrão de formação** para as substâncias, exatamente como podemos tabelar as entalpias-padrão de formação. (Seção 5.7) É importante lembrar que os valores-padrão para essas funções implicam um conjunto particular de condições, ou estados-padrão. O estado-padrão para substâncias gasosas é 1 atm de pressão. Para substâncias sólidas, o estado-padrão é o sólido puro; para os líquidos, o líquido puro. Para as substâncias em solução, o estado-padrão normalmente é uma concentração de 1 mol/L. (Em trabalhos muito exatos pode ser necessário fazer determinadas correções, mas não precisamos nos preocupar sobre esses casos.) A temperatura geralmente escolhida para os propósitos de tabelar os dados é 25 °C, mas calcularemos $\Delta G°$ a outras temperaturas também. Exatamente como para os calores-padrão de formação, as energias livres dos elementos em seus estados-padrão são fixadas como zero. Essa escolha arbitrária de um ponto de referência não tem efeito na grandeza na qual estamos interessados, ou seja, a *diferença* na energia livre entre os reagentes e produtos. As regras sobre estados-padrão estão resumidas na Tabela 19.3. Uma relação das energias livres padrão de formação, denominadas ΔG_f°, aparece no Apêndice C.

As energias livres padrão de formação são úteis no cálculo da *variação da energia livre padrão* para processos químicos. O procedimento é semelhante ao do cálculo de $\Delta H°$ (Equação 5.31) e $\Delta S°$ (Equação 19.8):

$$\Delta G° = \sum n\Delta G_f^\circ \text{ (produtos)} - \sum m\Delta G_f^\circ \text{ (reagentes)} \qquad [19.13]$$

Qual o uso que pode ser feito dessa variação da energia livre padrão para uma reação química? A grandeza $\Delta G°$ nos diz se uma mistura de reagentes e produtos, cada um deles presente sob condições-padrão, reagiria espontaneamente no sentido direto para produzir mais produtos ($\Delta G° < 0$) ou no sentido inverso para formar mais reagentes ($\Delta G° > 0$). Como os valores de ΔG_f° são facilmente disponíveis para um grande número de substâncias, a variação da energia livre padrão é fácil de calcular para muitas reações de interesse.

Para os processo que não são espontâneos ($\Delta G > 0$), a variação da energia livre é uma medida da quantidade *mínima* de trabalho que deve ser realizada para fazer com que o processo ocorra. Em casos reais precisamos sempre realizar mais do que essa quantidade mínima teórica por causa das ineficiências na maneira que as variações ocorrem.

TABELA 19.3 Convenções usadas no estabelecimento das energias livres padrão

Estado da matéria	Estado-padrão
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gás	1 atm de pressão
Solução	Concentração 1 mol/L
Elementos	A energia livre padrão de formação de um elemento em seu estado-padrão é definida como zero

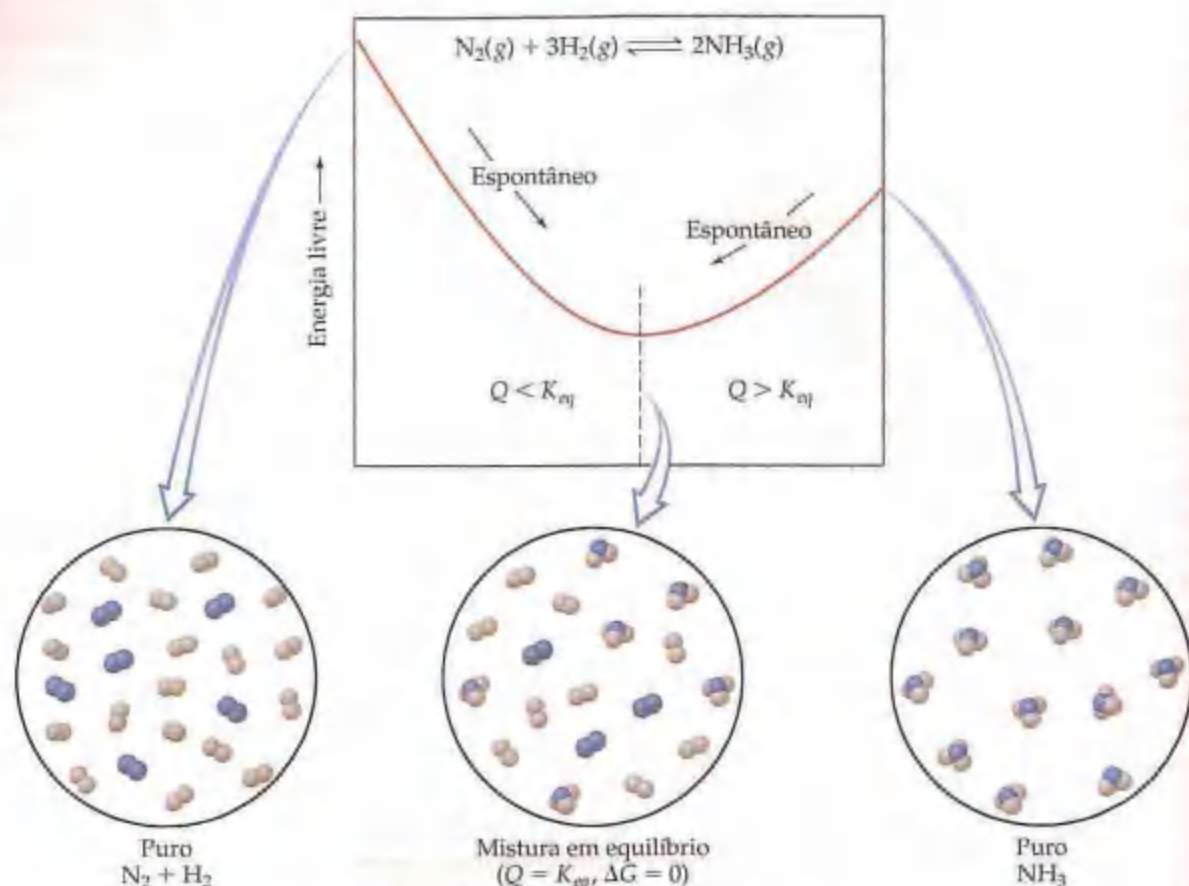



Figura 19.18 Representação esquemática das variações da energia livre na reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Se uma mistura tem muito N_2 e H_2 em relação ao NH_3, o equilíbrio localiza-se muito longe à esquerda ($Q < K_{eq}$) e a mistura reagirá para formar NH_3 espontaneamente. Se existe muito NH_3 na mistura, o equilíbrio localiza-se muito longe à direita ($Q > K_{eq}$) e NH_3 se decomporá espontaneamente em N_2 e H_2. Ambos esses processos espontâneos estão 'em declive' na energia livre. No equilíbrio, $Q = K_{eq}$ e a energia livre estão no ponto mínimo ($\Delta G = 0$).

Um olhar mais de perto O que é 'livre' na energia livre?

A energia livre de Gibbs é uma grandeza termodinâmica notável. Uma vez que tantas reações químicas são realizadas sob condições próximas a temperatura e pressão constantes, os químicos, bioquímicos e engenheiros usam o sinal e a ordem de grandeza do ΔG como ferramentas excepcionalmente úteis no desenvolvimento e implementação de reações químicas e bioquímicas. Veremos exemplos da utilidade do ΔG pelo restante deste capítulo e do livro.

Existem duas perguntas comuns que geralmente surgem quando alguém aprende pela primeira vez a energia livre de Gibbs: Por que o sinal de ΔG nos diz sobre a espontaneidade das reações? O que é 'livre' na energia livre? Abordaremos essas duas perguntas aqui usando os conceitos abordados no Capítulo 5 e anteriormente neste capítulo.

Na Seção19.2 vimos que a segunda lei da termodinâmica governa a espontaneidade dos processos. Entretanto, para se aplicar a segunda lei (Equação 19.3), devemos determinar ΔS_{univ}, que geralmente é difícil de avaliar. Usando a energia livre de Gibbs sob condições de temperatura e pressão constantes, podemos relacionar ΔS_{univ} às grandezas que dependem apenas das variações no sistema, ou seja ΔH e ΔS (como antes, se não colocamos um índice inferior, estamos nos referindo ao sistema). Nosso primeiro passo na busca dessa relação é lembrar a Equação 19.1, que afirma que à temperatura constante ΔS é igual à quantidade de calor que seria transferida do sistema em um processo reversível, dividido pela temperatura:

$$\Delta S = q_{rev}/T \text{ (}T\text{ constante)}$$

Lembre-se de que a entropia é uma função de estado, isto é, a entropia varia não importando se o sistema varia reversível ou irreversivelmente. Analogamente, se T é constante, a variação da entropia da vizinhança é determinada pelo calor transferido para a vizinhança, q_{vizin}, dividido pela temperatura. Uma vez que o calor transferido *para* a vizinhança deve ser transferido *do* sistema, segue-se que $q_{vizin} = -q_{sis}$. A combinação dessas idéias permite-nos relacionar ΔS_{vizin} com q_{sis}:

$$\Delta S_{vizin} = q_{vizin}/T = -q_{sis}/T \text{ (}T\text{ constante)} \quad [19.14]$$

Se P também é constante, $q_{sis} = q_P = \Delta H$ (Equação 5.10), logo:

$$\Delta S_{vizin} = -q_{sis}/T = -\Delta H/T \text{ (}P \text{ e } T \text{ constantes)} \quad [19.15]$$

Podemos usar agora a Equação 19.3 para calcular ΔS_{univ} em termos de ΔS e ΔH:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{vizin} = \Delta S - \Delta H/T \quad \text{(}P \text{ e } T \text{ constantes)} \quad [19.16]$$

Portanto, sob condições de temperatura e pressão constantes, a segunda lei (Equação 19.3) torna-se:

Processo reversível: $\Delta S - \Delta H/T = 0$

Processo irreversível: $\Delta S - \Delta H/T > 0$ (P e T constantes) [19.17]

Agora podemos ver a relação entre ΔG e a segunda lei. Se multiplicarmos as equações anteriores por $-T$ e rearranjá-las, chegamos à seguinte conclusão:

Processo reversível: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$

Processo irreversível: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ (P e T constantes) [19.18]

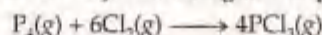
Percebe-se que podemos usar o sinal de ΔG para concluir se uma reação é espontânea, não espontânea ou está em equilíbrio. A ordem de grandeza de ΔG é também significativa. Uma reação para a qual ΔG é grande e negativo, como a queima da gasolina, é muito mais capaz de realizar trabalho na vizinhança que uma reação para a qual ΔG é pequeno e negativo, como a fusão do gelo à temperatura ambiente. De fato, a termodinâmica nos diz que *a variação na energia livre para um processo, ΔG, é igual ao trabalho máximo útil que pode ser realizado pelo sistema em sua vizinhança em um processo espontâneo ocorrendo a temperatura e pressão constante:*

$$w_{máx} = \Delta G \quad [19.19]$$

Essa relação explica por que o ΔG é chamado de energia *livre*. É a parte da variação da energia de um processo espontâneo que está livre para realizar trabalho útil. O restante da energia entra no ambiente como calor.

COMO FAZER 19.8

(a) Usando os dados do Apêndice C, calcule a variação da energia livre padrão para a seguinte reação a 298 K:

$$P_4(g) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(g)$$

(b) Qual é $\Delta G°$ para o inverso da reação anterior?

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular a variação de energia livre para a reação indicada, em determinar a variação da energia livre da reação inversa. Para isso, procuramos os valores para as energias livres dos produtos e reagentes, multiplicamos as quantidades molares pelos coeficientes na equação balanceada, e subtraímos o total para os reagentes do total para os produtos.

Resolução: (a) $Cl_2(g)$ está em seu estado-padrão, logo ΔG_f° é zero para esse reagente. Entretanto, $P_4(g)$ não está em seu estado-padrão, de forma que ΔG_f° não é zero para esse reagente. A partir da equação balanceada e usando o Apêndice C, temos:

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= 4\Delta G_f^\circ[PCl_3(g)] - \Delta G_f^\circ[P_4(g)] - 6\Delta G_f^\circ[Cl_2(g)] \\ &= 4(-269{,}6 \text{ kJ/mol}) - (24{,}4) - 0 \\ &= -1.054{,}0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

O fato de $\Delta G°$ ser negativo nos diz que uma mistura de $P_4(g)$, $Cl_2(g)$ e $PCl_3(g)$ a 25 °C, cada um presente à pressão parcial de 1 atm, reagiriam espontaneamente no sentido direto para formar mais PCl_3. Lembre-se, entretanto, de que o valor de $\Delta G°$ não nos diz nada sobre a velocidade na qual a reação ocorre.

(b) Lembre-se de que $\Delta G = G(\text{produtos}) - G(\text{reagentes})$. Se invertermos a reação, invertemos os papéis dos reagentes e produtos. Portanto, a inversão da reação muda o sinal de ΔG, exatamente como a inversão da reação muda o sinal de ΔH. (Seção 5.4)

Conseqüentemente, usando o resultado do item (a):

$$4PCl_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6Cl_2(g) \qquad \Delta G° = +1.054{,}0 \text{ kJ}$$

PRATIQUE

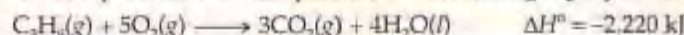
Usando os dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K para a combustão do metano:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Resposta: –800,7 kJ

COMO FAZER 19.9

Na Seção 5.7 usamos a lei de Hess para calcular ΔH° para a combustão do gás propano a 298 K (veja a Figura

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2.220\ kJ$$

(a) *Sem usar os dados do Apêndice C*, determine se ΔG° para essa reação é mais negativo ou menos negativo
(b) Use os dados do Apêndice C para calcular a variação de energia livre padrão para a reação a 298 K. Sua
do item (a) está correta?

Solução

Análise e Planejamento: no item (a) devemos determinar o valor para ΔG° em relação ao valor para ΔH° com
equação balanceada para a reação. No item (b) devemos calcular o valor para ΔG° e comparar com a previsão
tiva. A variação de energia livre incorpora tanto a variação na entalpia quanto a variação na entropia para a
(Equação 19.11), logo sob condições-padrão:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Para determinar se ΔG° é mais ou menos negativo que o ΔH°, precisamos determinar o sinal do termo $T\Delta S^\circ$. T é a
peratura absoluta; 298 K, logo é um número positivo. Podemos supor o sinal de ΔS° olhando para a reação.

Resolução: (a) Vemos que os reagentes consistem em 6 mols de gás, e os produtos consistem em 3 mols de gás e
de líquido. Portanto, a quantidade de matéria de gás diminui significativamente durante a reação. Usando as
gerais que abordamos na Seção 19.3, esperamos que uma diminuição no número de moléculas de gás leve à
ção na entropia do sistema — os produtos estão menos desordenados que os reagentes. Em conseqüência,
que ΔS° e $T\Delta S^\circ$ sejam números negativos. Como estamos subtraindo $T\Delta S^\circ$, que é um número negativo, supomos
ΔG° seja *menos negativo* que ΔH°.

(b) Usando a Equação 19.13 e os valores do Apêndice C, podemos calcular o valor de ΔG°:

$$\Delta G^\circ = 3\Delta G_f^\circ[CO_2(g)] + 4\Delta G_f^\circ[H_2O(l)] - \Delta G_f^\circ[C_3H_8(g)] - 5\Delta G_f^\circ[O_2(g)]$$

$$= 3\ mols(-394{,}4\ kJ/mol) + 4\ mol(-237{,}13\ kJ/mol) - 1\ mol(-23{,}47\ kJ/mol) - 5\ mol(0\ kJ/mol) = -2.108\ kJ$$

Observe que fomos cuidadosos no uso do valor de ΔG_f° para $H_2O(l)$; como nos cálculos dos valores de ΔH, as fases
reagentes e dos produtos são importantes. Como supúsemos, ΔG° é menos negativo que ΔH° por causa da diminuição
na entropia durante a reação.

PRATIQUE

Considere a combustão do propano para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$ a 298 K: $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$
Você espera que ΔG° seja mais ou menos negativo que ΔH°?

Resposta: mais negativo.

19.6 Energia livre e temperatura

Temos visto que as tabelas de ΔG_f°, como do Apêndice C, permitem ser possível calcular ΔG° para reações
temperatura-padrão de 25 °C. Entretanto, freqüentemente estamos interessados em examinar reações a outras
temperaturas. Como a variação na energia livre é afetada pela variação na temperatura? Vamos olhar outra vez
Equação 19.11:

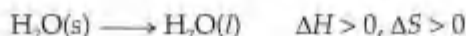
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \underbrace{\Delta H}_{\text{termo da entalpia}} + \underbrace{(-T\Delta S)}_{\text{termo da entropia}}$$

Observe que escrevemos a expressão para ΔG como uma soma de duas contribuições, um termo de entalpia, ΔH, e
um termo de entropia, $-T\Delta S$. Uma vez que o valor $-T\Delta S$ depende diretamente da temperatura absoluta T, isso significa
que ΔG variará com a temperatura. T é um número positivo em todas as temperaturas que não sejam zero absoluto. Sabemos que o termo de entalpia, ΔH, pode ser positivo ou negativo. O termo de entropia, $-T\Delta S$, pode também ser
positivo ou negativo. Quando ΔS é positivo, o que significa que o estado final é mais desordenado que o inicial, o
termo $-T\Delta S$ é negativo. Quando ΔS é negativo, o termo $-T\Delta S$ é positivo.

O sinal de ΔG, que nos diz se um processo é espontâneo, dependerá dos sinais e das ordens de grandeza de ΔH
e $-T\Delta S$. Quando tanto ΔH quanto $-T\Delta S$ forem negativos, ΔG será sempre negativo e o processo será espontâneo a
todas as temperaturas. De maneira semelhante, quando tanto ΔH quanto $-T\Delta S$ forem positivos, ΔG será sempre

positivo e o processo será não espontâneo a todas as temperaturas (o processo inverso será espontâneo a todas as temperaturas). Entretanto, quando ΔH e $-T\Delta S$ têm sinais contrários, o sinal de ΔG dependerá das ordens de grandeza desses dois termos. Nesse instante a temperatura é uma importante consideração. Geralmente, ΔH e ΔS variam muito pouco com a temperatura. Entretanto, o valor de T afeta diretamente a ordem de grandeza de $-T\Delta S$. À medida que a temperatura aumenta, a ordem de grandeza do termo $-T\Delta S$ aumenta e ele se tornará relativamente mais importante na determinação do sinal e da ordem de grandeza de ΔG.

Por exemplo, vamos considerar mais uma vez a fusão do gelo em água líquida a 1 atm de pressão (Figura 19.3):

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H > 0, \Delta S > 0$$

Esse processo é endotérmico, o que significa que ΔH é positivo. Sabemos também que a entropia aumenta durante esse processo, de forma que ΔS é positivo e $-T\Delta S$ é negativo. Em temperaturas abaixo de 0 °C o módulo de ΔH é maior que o módulo de $-T\Delta S$. Conseqüentemente, o termo de entalpia positivo domina, levando a um valor positivo para ΔG. O valor positivo de ΔG significa que a fusão do gelo não é espontânea para $T < 0$ °C; em vez disso, o processo inverso, o congelamento da água líquida em gelo, é espontâneo nessas temperaturas. O que acontece para temperaturas maiores que 0 °C? À medida que a temperatura aumenta, aumenta também o módulo do termo de entropia $-T\Delta S$. Quando $T > 0$ °C, o módulo de $-T\Delta S$ é maior que o módulo de ΔH. Nessas temperaturas o termo de entropia domina, o que leva a um valor negativo para ΔG. O valor negativo de ΔG nos diz que a fusão do gelo é espontânea para $T > 0$ °C. No ponto de fusão normal da água, $T = 0$ °C, as duas fases estão em equilíbrio. Lembre-se de que $\Delta G = 0$ no equilíbrio; para $T = 0$ °C, ΔH e $-T\Delta S$ possuem sinais contrários, porém seus módulos são idênticos, logo eles se cancelam entre si e fornecem $\Delta G = 0$.

Os sinais relativos de ΔH e ΔS em diversas situações possíveis são dados na Tabela 19.4, com exemplos de cada um. Pela aplicação dos conceitos que desenvolvemos para determinar as variações de entropia, podemos geralmente supor como ΔG variará com a temperatura.

A abordagem da dependência de ΔG com a temperatura é também relevante para as variações da energia livre padrão. Como vimos em "Como fazer 19.9", sob condições-padrão, a Equação 19.11 torna-se:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad [19.20]$$

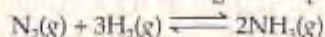
Podemos calcular rapidamente os valores de ΔH° e ΔS° a 298 K a partir dos dados tabelados no Apêndice C. Se supusermos que os valores de ΔH° e de ΔS° não variam com a temperatura, podemos usar a Equação 19.20 para estimar o valor de ΔG° a outras temperaturas diferentes de 298 K. Ilustramos esse procedimento em "Como fazer 19.10".

TABELA 19.4 Efeito da temperatura na espontaneidade de reações

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características da reação	Exemplo
[illegible]	+	–	Sempre negativo	Espontânea a todas as temperaturas	$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$
[illegible]	–	+	Sempre positivo	Não espontânea a todas as temperaturas; reação inversa sempre espontânea	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
[illegible]	–	+	Negativo a baixas T; positivo a altas T	Espontânea a baixa T; torna-se não espontânea a altas T	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
[illegible]	+	–	Positivo a baixas T; negativo a altas T	Não espontânea a baixas T; torna-se espontânea a altas T	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

COMO FAZER 19.10

O processo de Haber para a produção de amônia envolve o seguinte equilíbrio:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Suponha que ΔH° e ΔS° para essa reação não variam com a temperatura. **(a)** Determine o sentido no qual ΔG° para essa reação varia com o aumento da temperatura. **(b)** Calcule os valores de ΔG° para a reação a 25 °C e a 500 °C.

Solução

Análise e Planejamento: no item (a) pedimos para determinar o sentido no qual $\Delta G°$ para a reação de síntese da amônia varia à medida que a temperatura aumenta. Para isso, precisamos determinar o sinal de ΔS para a reação. No item (b) precisamos determinar $\Delta G°$ para a reação a duas temperaturas diferentes.

Resolução: (a) A Equação 19.20 nos diz que $\Delta G°$ é a soma do termo de entalpia $\Delta H°$ e do termo de entropia $-T\Delta S°$. A dependência de $\Delta G°$ da temperatura vem do termo de entropia. Esperamos que $\Delta S°$ para essa reação seja negativo porque a quantidade de matéria de gás é menor nos produtos. Como $\Delta S°$ é negativo, o termo $-T\Delta S°$ é positivo e torna-se maior com o aumento da temperatura. Como resultado, $\Delta G°$ torna-se menos negativo (ou mais positivo) com o aumento da temperatura. Portanto, a força diretora para a produção de NH_3 torna-se menor com o aumento da temperatura.

(b) Podemos calcular facilmente $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação usando os dados do Apêndice C. Na realidade, já fizemos isso! Calculamos o valor de $\Delta H°$ em "Como fazer 15.13" (Seção 15.6), e o valor de $\Delta S°$ foi determinado em "Como fazer 19.7": $\Delta H° = -92{,}38$ kJ e $\Delta S° = -198{,}4$ J/K. Se supomos que esses valores não variam com a temperatura, podemos calcular $\Delta G°$ a qualquer temperatura usando a Equação 19.20. A $T = 298$ K, temos:

$$\Delta G = -92{,}38 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-198{,}4 \text{ J/K})\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1.000 \text{ J}}\right)$$

$$= -92{,}38 \text{ kJ} + 59{,}1 \text{ kJ} = -33{,}3 \text{ kJ}$$

A $T = 500 + 273 = 773$ K, temos

$$\Delta G° = -92{,}38 \text{ kJ} - (773 \text{ K})\left(-198{,}4\frac{\text{J}}{\text{K}}\right)\left(\frac{1 \text{ kJ}}{1.000 \text{ J}}\right)$$

$$= -92{,}38 \text{ kJ} + 153 \text{ kJ} = 61 \text{ kJ}$$

Observe que fomos cuidadosos em converter $-T\Delta S°$ para unidades de kJ de tal forma que possa ser somado a $\Delta H°$, que tem unidade de kJ.

Comentário: o aumento da temperatura de 298 K para 773 K varia $\Delta G°$ de $-33{,}3$ kJ para $+61$ kJ. Naturalmente, o resultado a 773 K depende da suposição de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variarem com a temperatura. Na realidade, esses valores variam ligeiramente com a temperatura. Todavia, o resultado a 773 K deve ser uma aproximação razoável. O aumento positivo em $\Delta G°$ com o aumento de T está de acordo com a suposição do item (a) deste exercício. O resultado indica que uma mistura de $N_2(g)$, $H_2(g)$ e $NH_3(g)$, cada um deles presente à pressão parcial de 1 atm, reagirá espontaneamente a 298 K para formar mais $NH_3(g)$. Em contraste, a 773 K o valor positivo de $\Delta G°$ nos diz que a reação inversa é espontânea. Portanto, quando a mistura dos três gases, cada um deles à pressão parcial de 1 atm, for aquecida a 773 K, parte de $NH_3(g)$ se decompõe espontaneamente em $N_2(g)$ e $H_2(g)$.

ATIVIDADE
Energia livre de Gibbs

ANIMAÇÃO
Air bags

FILME
Formação de água

PRATIQUE

(a) Usando a entalpia-padrão de formação e a entropia-padrão do Apêndice C, calcule $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para 298 K para a seguinte reação: $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$. **(b)** Usando os valores obtidos na parte (a), estime $\Delta G°$ para 400 K.

Respostas: **(a)** $\Delta H° = -196{,}6$ kJ, $\Delta S° = -189{,}6$ J/K; **(b)** $\Delta G° = -120{,}8$ kJ

19.7 Energia livre e constante de equilíbrio

Na Seção 19.5 vimos uma relação especial entre $\Delta G°$ e equilíbrio: para um sistema em equilíbrio, $\Delta G = 0$. Vimos também como usar os dados termodinâmicos tabelados, como os do Apêndice C, para calcular os valores da variação de energia livre padrão, $\Delta G°$. Na seção final deste capítulo, aprenderemos mais duas maneiras pelas quais podemos usar a energia livre como uma ferramenta poderosa na análise de reações químicas. Primeiro, aprenderemos como usar o valor de $\Delta G°$ para calcular o de ΔG sob condições não-padrão. Em segundo lugar, veremos como é possível relacionar diretamente o valor de $\Delta G°$ para uma reação com o valor da constante de equilíbrio para a reação.

O conjunto de condições-padrão para as quais os valores relativos de ΔG° dizem respeito são dados na Tabela 19.3. A maioria das reações químicas ocorre sob condições não-padrão. Para qualquer processo químico, a relação geral entre a variação da energia livre padrão, ΔG°, e a variação da energia livre sob quaisquer outras condições, ΔG, é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad [19.21]$$

Nessa equação R é a constante ideal de gás, 8,314 J/mol K; T é a temperatura absoluta; e Q é o quociente de reação que corresponde à mistura da reação em particular de interesse. (Seção 15.5) Recorde-se de que a expressão para Q é idêntica à expressão da constante de equilíbrio exceto que os reagente e produtos não precisam estar necessariamente no equilíbrio.

Sob condições-padrão as concentrações de todos os reagentes e produtos são iguais a 1. Portanto, sob condições-padrão, $Q = 1$ e, conseqüentemente, $\ln Q = 0$. Vemos que a Equação 19.21 com isso se reduz a $\Delta G = \Delta G^\circ$ sob condições-padrão, como deveria ser.

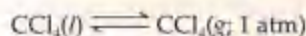
COMO FAZER 19.11

Como vimos na Seção 11.5, o *ponto de ebulição normal* é a temperatura na qual um líquido puro está em equilíbrio com seu vapor à pressão de 1 atm. **(a)** Escreva a equação química que define o ponto de ebulição normal do tetracloreto de carbono líquido, $CCl_4(l)$. **(b)** Qual é o valor de ΔG° para o equilíbrio no item (a)? **(c)** Use os dados termodinâmicos no Apêndice C e a Equação 19.20 para estimar o ponto de ebulição normal de CCl_4.

Solução

Análise e Planejamento: devemos escrever uma equação química que descreva o equilíbrio físico entre CCl_4 líquido e gasoso no ponto de ebulição normal. **(b)** Devemos determinar o valor de ΔG° para CCl_4 no equilíbrio com seu vapor no ponto de ebulição normal. **(c)** Pede-se estimar o ponto de ebulição normal de CCl_4 com base nos dados termodinâmicos disponíveis.

Resolução: **(a)** O ponto de ebulição normal de CCl_4 é a temperatura na qual CCl_4 líquido puro está em equilíbrio com o seu vapor à pressão de 1 atm:

$$CCl_4(l) \rightleftharpoons CCl_4(g;\ 1\ \text{atm})$$

(b) No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Em qualquer equilíbrio do ponto de ebulição normal, tanto o líquido quanto o vapor estão em seus estados-padrão (Tabela 19.3). Como conseqüência, $Q = 1$, $\ln Q = 0$ e $\Delta G = \Delta G^\circ$ para esse processo. Portanto, concluímos que $\Delta G^\circ = 0$ para o equilíbrio envolvido no ponto de ebulição normal de qualquer líquido. Encontraríamos também que $\Delta G^\circ = 0$ para os equilíbrios pertinentes aos pontos de fusão normais e pontos de sublimação normais.

(c) Combinando a Equação 19.20 com o resultado do item (b), vemos a seguinte igualdade no ponto de ebulição normal T_e de $CCl_4(l)$ ou qualquer outro líquido puro:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_e \Delta S^\circ = 0$$

Resolvendo a equação para T_e, obtemos $T_e = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$. Estritamente falando, precisaríamos dos valores de ΔH° e ΔS° para o equilíbrio entre $CCl_4(l)$ e $CCl_4(g)$ no ponto de ebulição normal para fazer esse cálculo. Entretanto, podemos *estimar* o ponto de ebulição usando os valores de ΔH° e ΔS° para CCl_4 a 298 K, que podemos obter a partir de dados no Apêndice C e das equações 5.31 e 19.8:

$$\Delta H^\circ = (1\ \text{mol})(-106{,}7\ \text{kJ/mol}) - (1\ \text{mol})(-139{,}3\ \text{kJ/mol}) = +32{,}6\ \text{kJ}$$

$$\Delta S^\circ = (1\ \text{mol})(309{,}4\ \text{J/mol K}) - (1\ \text{mol})(214{,}4\ \text{J/mol K}) = +95{,}0\ \text{J/K}$$

Observe que, como esperado, o processo é endotérmico ($\Delta H > 0$) e produz maior desordem ($\Delta S > 0$). Podemos agora estimar T_e para $CCl_4(l)$:

$$T_e = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \left(\frac{32{,}6\ \text{kJ}}{95{,}0\ \text{J/K}}\right)\left(\frac{1.000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}}\right) = 343\ \text{K} = 70\ ^\circ\text{C}$$

Observe também que usamos o fator de conversão entre J e kJ para termos certeza de que as unidades de ΔH° e ΔS° se encaixam.

Conferência: o ponto de ebulição normal experimental de $CCl_4(l)$ é 76,5 °C. O pequeno desvio do valor estimado para o valor experimental deve-se à suposição de que ΔH° e ΔS° não variam com a temperatura.

PRATIQUE

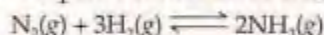
Use os dados do Apêndice C para estimar o ponto de ebulição normal, em K, para o bromo elementar, $Br_2(l)$. (O valor experimental é dado na Tabela 11.3.)

Resposta: 330 K

Quando as concentrações de reagentes e produtos não são padrão, devemos calcular o valor de Q para determinar o valor de ΔG. Ilustramos como isso é feito em "Como fazer 19.12".

COMO FAZER 19.12

Continuaremos a explorar o processo de Haber para a síntese da amônia:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Calcule ΔG a 298 K para uma mistura de reação que consiste em 1,0 atm de N_2, 3,0 atm de H_2 e 0,50 atm de NH_3.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular ΔG *sob condições não-padrão*. Para usar a Equação 19.21, primeiro precisamos calcular o valor do quociente de reação Q para as pressões parciais especificadas dos gases.

Resolução:

$$Q = \frac{P_{NH_3}^{\ 2}}{P_{N_2}P_{H_2}^{\ 3}} = \frac{(0{,}50)^2}{(1{,}0)(3{,}0)^3} = 9{,}3 \times 10^{-3}$$

Em "Como fazer 19.10" calculamos $\Delta G°$ para essa reação: $\Delta G° = -33{,}3$ kJ. Entretanto, teremos de fazer algumas mudanças de unidades dessa grandeza ao aplicarmos a Equação 19.21. Para que as unidades se encaixem corretamente, usaremos $\Delta G°$ em unidade de kJ/mol. Usaremos o 'por mol' no significado de 'por mol da reação como escrita'. Assim, usaremos $\Delta G° = -33{,}3$ kJ/mol, o que implica por mol de N_2, por 3 mols de H_2 e por 2 mols de NH_3. Podemos agora usar a Equação 19.21 para calcular ΔG para essas condições não-padrão:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$
$$= (-33{,}3 \text{ kJ/mol}) + (8{,}314 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})(1 \text{ kJ}/1.000 \text{ J}) \ln (9{,}3 \times 10^{-3})$$
$$= (-33{,}3 \text{ kJ/mol}) + (-11{,}6 \text{ kJ/mol}) = -44{,}9 \text{ kJ/mol}$$

Vemos que ΔG se torna mais negativo, variando de $-33{,}3$ kJ/mol para $-44{,}9$ kJ/mol, à medida que as pressões de N_2, H_2 e NH_3 variam de 1,0 atm cada uma (condições-padrão, $\Delta G°$) para 1,0 atm, 3,0 atm e 0,50 atm, respectivamente. O valor mais negativo de ΔG indica maior 'força diretora' para produzir NH_3. Teríamos feito a mesma suposição com base no princípio de Le Châtelier. (Seção 15.6) Em relação às condições-padrão, aumentamos a pressão de um reagente (H_2) e diminuímos a pressão do produto (NH_3). O princípio de Le Châtelier determina que ambas as variações devem deslocar a reação mais para o lado do produto, conseqüentemente formando mais NH_3.

PRATIQUE

Calcule ΔG a 298 K para a reação do nitrogênio e hidrogênio a fim de formar amônia se a mistura da reação consistir em 0,50 atm de N_2, 0,75 atm de H_2 e 2,0 atm de NH_3.

Resposta: $-26{,}0$ kJ/mol

Podemos agora usar a Equação 19.21 para derivar a relação entre $\Delta G°$ e a constante de equilíbrio K_{eq}. No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Além disso, lembre-se de que o quociente da reação Q é igual à constante de equilíbrio K_{eq} quando o sistema estiver no equilíbrio. Portanto, no equilíbrio, a Equação 19.21 transforma-se como segue:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G° + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G° = -RT \ln K_{eq} \qquad [19.22]$$

A partir da Equação 19.22, podemos ver que se $\Delta G°$ for negativo, então $\ln K_{eq}$ deve ser positivo. Um valor positivo para $\ln K_{eq}$ significa que $K_{eq} > 1$. Dessa forma, quanto mais negativo $\Delta G°$, maior a constante de equilíbrio K_{eq}. Inversamente, se $\Delta G°$ for positivo, então $\ln K_{eq}$ será negativo, o que significa $K_{eq} < 1$. Para resumir:

$\Delta G°$, negativo:	$K_{eq} > 1$
$\Delta G°$, 0:	$K_{eq} = 1$
$\Delta G°$, positivo:	$K_{eq} < 1$

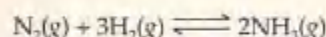
A Equação 19.22 permite-nos também calcular o valor de K_{eq} se conhecemos o valor de ΔG°. Se resolvermos a equação para K_{eq}, obteremos:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad [19.23]$$

Como apontamos em "Como fazer 19.10", são necessários alguns cuidados na escolha das unidades. Expressaremos ΔG° em kJ/mol. Para os reagentes e produtos na expressão da constante de equilíbrio, usamos as seguintes convenções: as pressões dos gases são dadas em atm; as concentrações de solução são dadas em mol/L (concentração em quantidade de matéria); e sólidos, líquidos e solventes não aparecem na expressão. (Seção 15.3) Ilustramos o uso da Equação 19.23 em "Como fazer 19.13".

COMO FAZER 19.13

Use as energias-padrão de formação para calcular a constante de equilíbrio K_{eq} a 25 °C para a reação envolvida no processo de Haber:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Solução

Análise e Planejamento: precisamos usar a Equação 19.23 para avaliar a constante de equilíbrio em relação à formação de $NH_3(g)$ a partir de $H_2(g)$ e $N_2(g)$. A expressão de K_{eq} para essa reação é escrita como:

$$K_{eq} = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}P_{H_2}{}^3}$$

onde as pressões dos gases são expressas em atmosferas. A variação da energia livre padrão para a reação está calculada em "Como fazer 19.10": $\Delta G^\circ = -33{,}3$ kJ/mol $= -33.300$ J/mol (lembre-se de que usamos kJ/mol ou J/mol como a unidade de ΔG° quando usamos as equações 19.14, 19.15 ou 19.16).

Resolução: podemos usar esse valor para calcular $-\Delta G^\circ/RT$, o expoente na Equação 19.23:

$$\frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-33.300 \text{ J/mol})}{[(8{,}314 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})]} = 13{,}4$$

Inserimos esse valor na Equação 19.22 para obter K_{eq}:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{13{,}4} = 7 \times 10^5$$

Comentário: essa é uma constante de equilíbrio grande, que indica que o produto, NH_3, é muito favorecido na mistura em equilíbrio a 25 °C. As constantes de equilíbrio para as temperaturas na faixa de 300 a 600 °C, dadas na Tabela 15.2, são muito menores que o valor a 25 °C. Evidentemente, um equilíbrio de baixa temperatura favorece mais a produção de amônia do que um equilíbrio de alta temperatura. Todavia, o processo de Haber é realizado a altas temperaturas porque a reação é extremamente lenta à temperatura ambiente.

Lembre-se: a termodinâmica nos diz o sentido e a extensão de uma reação, mas não nos diz nada sobre a velocidade na qual ela ocorrerá. Se fosse encontrado um catalisador que permitisse à reação proceder velocidade mais rápida à temperatura ambiente, altas pressões não seriam necessárias para forçar o equilíbrio no sentido de NH_3.

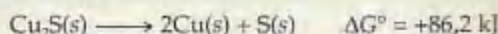
PRATIQUE

Use os dados do Apêndice C para calcular a variação de energia livre padrão, ΔG°, e a constante de equilíbrio, K_{eq}, a 298 K para a seguinte reação: $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons HBr(g)$.

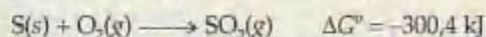
Resposta: $-106{,}4$ kJ/mol; 5×10^{18}.

A química e a vida Produção de reações não espontâneas

Muitas reações químicas desejáveis, inclusive um grande número das que são centrais em seres vivos, são não espontâneas como escritas. Por exemplo, considere a extração do cobre metálico a partir do mineral da *calcocita*, que contém Cu_2S. A decomposição de Cu_2S em seus elementos é não espontânea:

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2Cu(s) + S(s) \qquad \Delta G^\circ = +86{,}2 \text{ kJ}$$

Como ΔG° é muito positivo, não podemos obter $Cu(s)$ diretamente por essa reação. Em vez disso, devemos encontrar alguma maneira de 'realizar trabalho' na reação para forçar que ela ocorra como desejamos. Podemos fazer isso

acoplando a reação à outra de tal forma que a reação como um todo seja espontânea. Por exemplo, podemos visualizar $S(s)$ reagindo com $O_2(g)$ para formar $SO_2(g)$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G° = -300,4 \text{ kJ}$$

Pelo acoplamento dessas reações, podemos extrair muito do cobre metálico por uma reação espontânea:

$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Cu(s) + SO_2(g)$$
$$\Delta G° = (+86,2 \text{ kJ}) + (-300,4 \text{ kJ}) = -214,2 \text{ kJ}$$

Em suma, temos usado a reação espontânea de $S(s)$ com $O_2(g)$ para fornecer a energia livre necessária para extrair o cobre metálico do mineral.

Os sistemas biológicos empregam o mesmo princípio do uso das reações espontâneas para produzir as reações não espontâneas. Muitas reações bioquímicas essenciais para a formação e manutenção de estruturas biológicas altamente ordenadas não são espontâneas. Essas reações são forçadas a ocorrer pelo acoplamento delas com reações espontâneas que liberam energia. O metabolismo dos alimentos é uma fonte usual de energia livre necessária para realizar o trabalho de manutenção dos sistemas biológicos. Por exemplo, a oxidação completa do açúcar *glicose*, $C_6H_{12}O_6$, em CO_2 e H_2O produz energia livre substancial:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$
$$\Delta G° = -2.880 \text{ kJ}$$

Essa energia pode ser usada para produzir reações não espontâneas no corpo. Entretanto, é necessário um meio para transportar a energia liberada pelo metabolismo da glicose para as reações que necessitam de energia. Uma das maneiras, mostrada na Figura 19.19, envolve a interconversão de adenosina trifosfato (ATP) e adenosina difosfato (ADP), moléculas que estão relacionadas às unidades fundamentais dos ácidos nucleicos. A conversão de ATP em ADP libera energia livre ($\Delta G° = -30,5$ kJ) que pode ser usada para produzir outras reações.

No corpo humano o metabolismo da glicose ocorre por meio de uma série complexa de reações, a maioria das quais liberando energia livre. A energia livre liberada durante essas etapas é usada em parte para converter ADP de mais baixa energia de volta a ATP de mais alta energia. Portanto, as interconversões ATP–ADP são usadas para estocar energia durante o metabolismo e liberá-las quando necessário para produzir reações não espontâneas no organismo. Se você fizer uma disciplina de bioquímica terá a oportunidade de aprender mais sobre a notável seqüência de reações usadas para transportar energia livre pelo corpo humano.

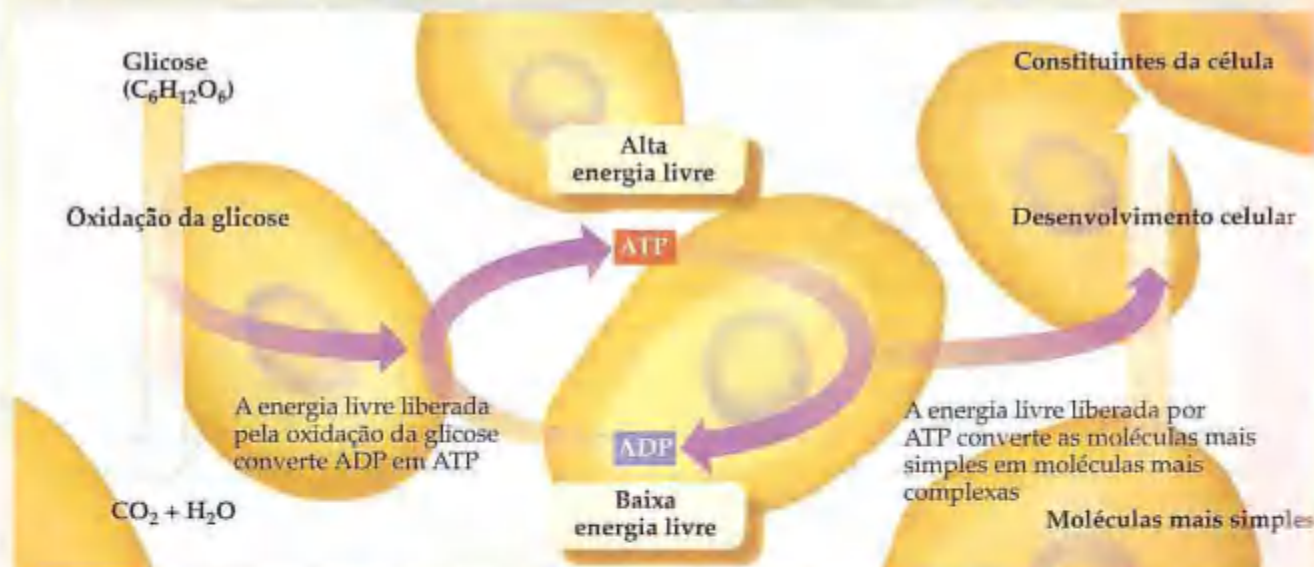
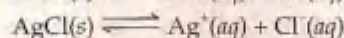
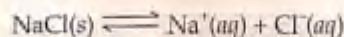



Figura 19.19 Representação esquemática de parte das variações de energia livre que ocorrem no metabolismo da célula. A oxidação da glicose em CO_2 e H_2O produz energia livre. Essa energia livre liberada é usada para converter ADP em ATP mais energético. O ATP é então usado, quando necessário, como fonte de energia para converter moléculas simples em constituintes mais complexos da célula. Quando ATP libera energia livre, ele é convertido de volta em ADP.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

Considere os sais simples NaCl(s) e AgCl(s). Examinaremos os equilíbrios nos quais esses sais dissolvem-se em água para formar soluções aquosas de íons:

$$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

(a) Calcule o valor de $\Delta G°$ a 298 K para cada um das reações precedentes. **(b)** Os dois valores do item (a) são muito diferentes. Essa diferença deve-se basicamente ao termo de entalpia ou ao termo de entropia da variação de energia livre padrão? Use os valores de $\Delta G°$ para calcular os valores de K_{ps} para os dois sais a 298 K. **(d)** O cloreto de sódio é considerado um sal solúvel, enquanto o cloreto de prata é considerado insolúvel. Essas descrições são coerentes com as respostas para o item (c)? **(e)** Como $\Delta G°$ variará para o processo de dissolução desses sais com o aumento de T? Qual efeito essa variação deve ter na solubilidade dos sais?

Solução **(a)** Usaremos a Equação 19.13 com os valores de $\Delta G_f°$ do Apêndice C para calcular os valores de $\Delta G°_{diss}$ para o equilíbrio. (Como fizemos na Seção 13.1, usamos o índice inferior 'diss' para indicar que essas são grandezas termodinâmicas para a formação de uma solução.) Encontramos:

$$\Delta G°_{diss}(NaCl) = (-261{,}9 \text{ kJ/mol}) + (-131{,}2 \text{ kJ/mol}) - (-384{,}0 \text{ kJ/mol})$$
$$= -9{,}1 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G°_{diss}(AgCl) = (+77{,}11 \text{ kJ/mol}) + (-131{,}2 \text{ kJ/mol}) - (-109{,}70 \text{ kJ/mol})$$
$$= +55{,}6 \text{ kJ/mol}$$

(b) Podemos escrever $\Delta G°_{diss}$ como a soma de um termo de entalpia, $\Delta H°_{diss}$, e um termo de entropia $-T\Delta S°_{diss}$: $\Delta G°_{diss} = \Delta H°_{diss} + (-T\Delta G°_{diss})$. Podemos calcular os valores de $\Delta H°_{diss}$ e $\Delta S°_{diss}$ usando as equações 5.31 e 19.8. Podemos, então, calcular $-T\Delta S°_{diss}$ a $T = 298$ K. Todos esses cálculos agora são familiares para nós. Os resultados estão resumidos na seguinte tabela:

Sal	$\Delta H°_{diss}$	$\Delta S°_{diss}$	$-T\Delta S°_{diss}$
NaCl	+3,6 kJ/mol	+43,2 J/mol K	−12,9 kJ/mol
AgCl	+65,7 kJ/mol	+34,3 J/mol K	−10,2 kJ/mol

Os termos de entropia para a solução de dois sais são muito similares. Isso parece sensato porque cada processo de dissolução deve levar a um aumento similar na desordem à medida que o sal se dissolve em íons hidratados. (Seção 13.1) Em comparação, vemos uma diferença muito grande no termo de entalpia para a solução de dois sais. A diferença nos valores de $\Delta G°_{diss}$ é dominada pela diferença nos valores de $\Delta H°_{diss}$.

(c) O produto de solubilidade, K_{ps}, é a constante de equilíbrio para o processo de dissolução. (Seção 17.4) Como tal, podemos relacionar K_{ps} diretamente a $\Delta G°_{diss}$ usando a Equação 19.23:

$$K_{ps} = e^{-\Delta G°_{diss}/RT}$$

Podemos calcular os valores de K_{ps} da mesma maneira que aplicamos a Equação 19.23 em "Como fazer 19.13". Usamos os valores de $\Delta G°_{diss}$ que obtivemos no item (a), lembrando de convertê-los de kJ/mol para J/mol:

$$\text{NaCl:} \quad K_{ps} = [Na^+(aq)][Cl^-(aq)] = e^{-(-9.100)/[(8{,}314)(298)]} = e^{+3{,}7} = 40$$
$$\text{AgCl:} \quad K_{ps} = [Ag^+(aq)][Cl^-(aq)] = e^{-(+55.600)/[(8{,}314)(298)]} = e^{-22{,}4} = 1{,}9 \times 10^{-10}$$

O valor calculado para K_{ps} de AgCl é muito próximo do listado no Apêndice D.

(d) Um sal solúvel é o que se dissolve apreciavelmente em água. (Seção 4.2) O valor de K_{ps} para NaCl é maior que 1, indicando que NaCl se dissolve em um grande grau. O valor de K_{ps} para AgCl é muito pequeno, indicando que ele se dissolve muito pouco em água. O cloreto de prata deve na realidade ser considerado um sal insolúvel.

(e) Como esperamos, o processo de dissolução tem valor positivo de ΔS para ambos os sais (veja a tabela no item (b) deste exercício). Como tal, o termo de entropia da variação de energia livre, $-T\Delta S°_{diss}$, é negativo. Se supusermos que $\Delta H°_{diss}$ e $\Delta S°_{diss}$ não variam muito com a temperatura, um aumento em T servirá para fazer com que $\Delta G°_{diss}$ seja mais negativo. Assim, a força diretora para a dissolução dos sais aumentará com o aumento de T, e conseqüentemente esperamos que a solubilidade dos sais aumente com o aumento de T. Na Figura 13.17, vimos que a solubilidade de NaCl (e a solubilidade de quase todo sal) aumenta com o aumento da temperatura. (Seção 13.3)

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 19.1 Neste capítulo examinamos alguns dos aspectos da termodinâmica química, a área da química que explora as relações de energia. Todas as reações e processos químicos possuem um sentido inerente: eles são **espontâneos** em um sentido e não espontâneos no sentido inverso. A espontaneidade de um processo está relacionada com o caminho termodinâmico que o sistema toma a partir do estado inicial para o estado final. Em um **processo reversível**, como a fusão e o congelamento do gelo a 0 °C, o sistema pode voltar e ir para frente entre os estados ao longo do mesmo caminho. Em um **processo irreversível**, o sistema não pode retornar ao seu estado inicial ao longo do mesmo caminho. Qualquer processo espontâneo é irreversível.

Seção 19.2 A natureza espontânea do processo está relacionada com uma função de estado termodinâmica chamada **entropia**. A entropia, denominada S, está relacionada com aleatoriedade ou desordem; quanto maior a desordem, maior a entropia. Um processo que aumenta a aleatoriedade do sistema, como a expansão de um gás, leva a um valor positivo de ΔS. Para um processo que ocorre a temperatura constante, a variação de entropia do sistema é determinada pelo calor absorvido pelo sistema ao longo de um caminho reversível, dividido pela temperatura: $\Delta S = q_{rev}/T$. A maneira com que a entropia controla a espontaneidade dos processos é determinada pela **segunda lei da termodinâmica**, que governa a variação na entropia do universo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{vizin}$. A segunda lei afirma que em um processo reversível $\Delta S_{univ} = 0$; em um processo irreversível (espontâneo) $\Delta S_{univ} > 0$. Os valores da entropia são geralmente expressos na unidade de joules por kelvin, J/K.

Um **sistema isolado** é o que não troca energia ou matéria com sua vizinhança. Para um sistema isolado, a segunda lei exige que ΔS_{sis} seja zero para um processo reversível e maior que zero para um processo irreversível.

Seções 19.3 e 19.4 As variações de entropia em um sistema químico estão associadas a aumento no número de maneiras que as partículas do sistema podem ser arranjadas no espaço. As moléculas podem variar seus arranjos movimentando-se em um número diferente de maneiras. No **movimento translacional** a molécula inteira movimenta-se no espaço. As moléculas podem também sofrer **movimento vibracional**, no qual os átomos da molécula aproximam-se e afastam-se uns dos outros de maneira periódica, e o **movimento rotacional**, no qual a molécula inteira roda como um pião. Esses tipos de movimento, em conseqüência, a entropia do sistema, diminuem com a diminuição da temperatura. A **terceira lei da termodinâmica** afirma que a entropia de um sólido cristalino puro a 0 K é zero.

A terceira lei permite determinar valores de entropia para substâncias a diferentes temperaturas. Sob condições-padrão a entropia de um mol de uma substância é chamada **entropia molar padrão**, denominada $S°$. A partir de valores tabelados de $S°$, podemos calcular a variação de entropia para qualquer processo sob condições-padrão.

Seção 19.5 A **energia livre de Gibbs** (ou simplesmente **energia livre**), G, é uma função de estado termodinâmica que combina as duas funções de estado entalpia e entropia: $G = H - TS$. Para processos que ocorrem a temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para um processo ou reação ocorrendo a temperatura e pressão constantes, o sinal de ΔG relaciona-se à espontaneidade do processo. Quando ΔG for negativo, o processo é espontâneo. Quando ΔG for positivo, o processo é não espontâneo; o processo inverso é espontâneo. No equilíbrio o processo é reversível e ΔG é zero. A energia livre é também uma medida do trabalho útil máximo que pode ser realizado por um sistema em um processo espontâneo.

A variação da energia livre padrão, $\Delta G°$, para qualquer processo pode ser calculada a partir de tabelas de **energias livres padrão de formação**, $\Delta G_f°$, que são definidas de maneira semelhante à das entalpias-padrão de formação, $\Delta H_f°$. O valor de $\Delta G_f°$, para um elemento puro em seu estado-padrão, é definido como zero.

Seções 19.6 e 19.7 Os valores de ΔH e ΔS geralmente não variam muito com a temperatura. Em decorrência, a dependência de ΔG com a temperatura é governada principalmente pelo valor de T na expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. O termo de entropia $-T\Delta S$ tem maior efeito na dependência de ΔG na temperatura; com isso, também na espontaneidade do processo. Por exemplo, um processo para o qual $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, como a fusão do gelo, pode ser não espontâneo ($\Delta G > 0$) a baixas temperaturas e espontâneo ($\Delta G < 0$) a temperaturas mais altas.

Sob condições não-padrão, ΔG está relacionado com $\Delta G°$ e o valor do quociente de reação, Q: $\Delta G = \Delta G° - RT \ln Q$. No equilíbrio ($\Delta G = 0$, $Q = K_{eq}$), $\Delta G° = -RT \ln K_{eq}$. Portanto, a variação da energia livre está diretamente relacionada à constante de equilíbrio para a reação. Essa relação pode ser usada para explicar a dependência das constantes de equilíbrio da temperatura.

Exercícios

Processos espontâneos

19.1 Quais dos seguintes processos são espontâneos e quais são não espontâneos: **(a)** o derretimento de cubos de gelo a –5 °C e à pressão de 1 atm; **(b)** dissolução do açúcar em uma xícara de café quente; **(c)** a reação de átomos de nitrogênio para formar moléculas de N_2 a 25 °C e 1 atm; **(d)** o alinhamento de limalha de ferro em um campo magnético; **(e)** a formação de moléculas de CH_4 e de O_2 a partir de CO_2 e H_2O à temperatura ambiente e 1 atm de pressão?

19.2 Quais dos seguintes processos são espontâneos: **(a)** a disseminação da fragrância de perfume por um quarto; **(b)** a separação da mistura de N_2 e O_2 em duas amostras, uma que é N_2 puro e outra que é O_2 puro; **(c)** o estouro de um balão inflado; **(d)** a reação de sódio metálico com gás cloro para formar cloreto de sódio; **(e)** a dissolução de $HCl(g)$ em água para formar ácido clorídrico concentrado?

19.3 **(a)** Dê dois exemplos de processos endotérmicos que sejam espontâneos. **(b)** Dê um exemplo de um processo que é espontâneo a certa temperatura, mas não espontâneo a uma temperatura diferente.

19.4 Um químico do século XIX, Marcellin Berthelot, sugeriu que todos os processos químicos que ocorrem espontaneamente são exotérmicos. Isso está correto? Se você acha que não, dê alguns exemplos contrários.

19.5 Considere a vaporização da água líquida em vapor à pressão de 1 atm. **(a)** Esse processo é endotérmico ou exotérmico? **(b)** Em que faixa de temperatura ele é um processo espontâneo? **(c)** Em que faixa de temperatura ele é um processo não espontâneo? **(d)** A que temperatura as duas fases estão em equilíbrio?

19.6 O ponto de congelamento normal do 1-propanol (C_3H_8O, veja a Figura 2.28) é –127 °C. **(a)** O congelamento do 1-propanol é um processo endotérmico ou exotérmico? **(b)** Em que faixa de temperatura o congelamento do 1-propanol é um processo espontâneo? **(c)** Em que faixa de temperatura ele é um processo não espontâneo? **(d)** Há alguma temperatura na qual as fases sólida e líquida do 1-propanol estejam em equilíbrio? Justifique sua resposta.

19.7 **(a)** O que existe de especial em um processo reversível? **(b)** Suponha que um processo reversível for invertido, restabelecendo o sistema para seu estado original. O que pode ser dito sobre a vizinhança depois que o processo for invertido? **(c)** Sob quais circunstâncias a vaporização de água para vapor é um processo reversível?

19.8 **(a)** O que significa chamar um processo de *irreversível*? **(b)** Após um processo irreversível, o sistema é restabelecido a seu estado original. O que pode ser dito sobre a condição da vizinhança depois que o sistema é restabelecido a seu estado original? **(c)** Sob quais condições a condensação de um líquido será um processo irreversível?

19.9 Considere um processo no qual um gás ideal varia do estado 1 para o estado 2 de tal modo que sua temperatura varie de 300 para 200 K. A variação do ΔE depende do caminho tomado para efetuar essa mudança de estado? Justifique sua resposta.

19.10 Um sistema vai do estado 1 para o estado 2 e volta ao estado 1. **(a)** Qual é a relação entre o valor de ΔE para a passagem do estado 1 para o estado 2 e para a passagem do estado 2 de volta ao estado 1? **(b)** Sem informações adicionais, pode-se concluir alguma coisa sobre a quantidade de calor transferida para o sistema ao passar do estado 1 para o estado 2 quando comparado com a passagem do estado 2 de volta ao estado 1? **(c)** Suponha que as mudanças de estado sejam processos reversíveis. Pode-se concluir alguma coisa sobre o trabalho realizado pelo sistema ao passar do estado 1 para o estado 2 quando comparado com a passagem do estado 2 de volta ao estado 1?

19.11 Considere um sistema consistindo em um cubo de gelo. Se o cubo de gelo se funde reversivelmente a 0 °C, ΔE é zero para o processo? Justifique sua resposta.

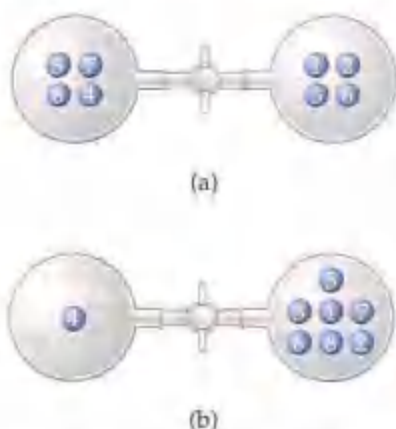
19.12 Considere o que acontece quando uma amostra do explosivo TNT (veja o quadro "A química no trabalho", Seção 8.8) é detonado. **(a)** A detonação é um processo espontâneo? **(b)** Qual é o sinal de q para esse processo? **(c)** Você pode determinar se w é positivo, negativo ou zero para o processo? Justifique sua resposta. **(d)** Você pode determinar o sinal de ΔE para o processo? Justifique sua resposta.

Entropia e a segunda lei de termodinâmica

19.13 Para a expansão isotérmica de um gás no vácuo, $\Delta E = 0$, $q = 0$ e $w = 0$. **(a)** Esse é um processo espontâneo? **(b)** Explique por que nenhum trabalho é executado pelo sistema durante esse processo. **(c)** Em termodinâmica, qual é a 'força diretora' para a expansão do gás?

19.14 Explique por que é possível considerar o calor ganho ou dispendido por um sistema em um processo reversível como função de estado, ao passo que q não é normalmente considerado uma função de estado.

19.15 Suponha que quatro moléculas de gás sejam colocadas dentro do frasco à direita do aparato na Figura 19.5. O frasco à esquerda é evacuado. **(a)** Por analogia à Figura 19.6, depois que a torneira for aberta, quantos arranjos diferentes para as moléculas são possíveis? **(b)** Quantos dos arranjos correspondem a todas as moléculas estarem dentro do frasco à direita? **(c)** Como a observação no item (b) explica a expansão espontânea do gás?

19.16 Suponha que tenhamos um sistema de frasco duplo com oito moléculas dentro dele. As moléculas específicas são numeradas de 1 a 8. Dois dos possíveis arranjos das moléculas são mostrados na figura que segue:

(a) Qual desses dois arranjos, se houver um, é mais provável que o outro? (b) Sua resposta para o item (a) é coerente com a expectativa de que as moléculas de gás, em média, distribuem-se igualmente entre os dois frascos? Justifique sua resposta.

19.17 (a) O que é *entropia*? (b) Durante um processo químico o sistema se torna mais ordenado. Qual é o sinal da variação na entropia do sistema para o processo? (c) ΔS para um processo depende do caminho tomado do estado inicial para o estado final do sistema? Justifique sua resposta.

19.18 (a) Dê um exemplo de um processo no qual a entropia do sistema diminui. (b) Qual é o sinal de ΔS para o processo? (c) Qual é o significado da afirmativa de que entropia é uma função de estado?

19.19 (a) Qual o sinal que você espera para ΔS de uma reação química na qual 2 mols de reagentes gasosos são convertidos em 3 mols de produtos gasosos? (b) Para qual dos processos no Exercício 19.2 a entropia do sistema aumenta?

19.20 (a) Em uma reação química dois gases se combinam para formar um sólido. Qual o sinal que você espera para ΔS? (b) Para qual dos processos no Exercício 19.1 a entropia do sistema aumenta?

19.21 De que modo a entropia do sistema varia quando ocorre o seguinte: (a) um sólido se funde; (b) um líquido se vaporiza; (c) um sólido se dissolve em água; (d) um gás se liquidifica?

19.22 Por que o aumento na entropia do sistema é maior para a vaporização de uma substância do que para sua fusão?

19.23 O ponto de ebulição normal do metanol (CH_3OH) é 64,7 °C, e sua entalpia molar de vaporização é ΔH_{vap} = 71,8 kJ/mol. (a) Quando $CH_3OH(l)$ ferve em seu ponto de ebulição normal, sua entropia aumenta ou diminui? (b) Calcule o valor de ΔS quando 1,00 mol de $CH_3OH(l)$ for vaporizado a 64,7°C.

19.24 O césio elementar (Cs) congela a 28,4 °C, e sua entalpia molar de fusão é ΔH_{fus} = 2,09 kJ/mol. (a) Quando o césio fundido se solidifica em Cs(*s*) em seu ponto de fusão normal, ΔS é positivo ou negativo? (b) Calcule o valor de ΔS quando 15,0 g de Cs(*l*) se solidifica a 28,4 °C.

19.25 (a) Expresse a segunda lei de termodinâmica em palavras. (b) Se a entropia do sistema aumentar durante um processo reversível, o que você pode dizer sobre a variação de entropia da vizinhança? (c) Em certo processo espontâneo o sistema sofre uma variação de entropia, ΔS = 42 J/K. O que você pode concluir sobre ΔS_{vizin}?

19.26 (a) Expresse a segunda lei de termodinâmica como uma equação matemática. (b) Em um processo espontâneo em particular, a entropia do sistema diminui. O que você pode concluir sobre o sinal e a ordem de grandeza de ΔS_{vizin}? (c) Durante certo processo reversível, a vizinhança sofre uma variação de entropia, ΔS_{vizin} = 78 J/K. Qual é a variação de entropia do sistema para esse processo?

Interpretação molecular de entropia

19.27 (a) Exponha a terceira lei da termodinâmica. (b) Mostre a diferença entre movimento translacional, movimento vibracional e movimento rotacional de uma molécula. (c) Ilustre esses três tipos de movimento com esboços para a molécula de HCl.

19.28 (a) Você é informado de que a entropia de determinado sistema é zero. O que você sabe sobre o sistema? (b) A energia de um gás aumentada por meio de seu aquecimento. Usando CO_2 como exemplo, ilustre os diferentes modos em que a energia adicional pode ser distribuída entre as moléculas do gás.

19.29 Para cada um dos seguintes pares, escolha a substância com a entropia por mol mais alta em certa temperatura: (a) Ar(*l*) ou Ar(*g*); (b) He(*g*) a 3 atm de pressão ou He(*g*) a 1,5 atm de pressão; (c) 1 mol de Ne(*g*) em 15,0 L ou 1 mol de Ne(*g*) em 1,50 L; (d) $CO_2(g)$ ou $CO_2(s)$.

19.30 Para cada um dos seguintes pares, indique qual substância possui a maior entropia-padrão: (a) 1 mol de $P_4(g)$ a 300 °C, 0,01 atm ou 1 mol de $As_4(g)$ a 300 °C, 0,01 atm; (b) 1 mol de $H_2O(g)$ a 100 °C, 1 atm, ou 1 mol de $H_2O(l)$ a 100 °C, 1 atm; (c) 0,5 mol de $N_2(g)$ a 298 K, 20 L de volume ou 0,5 mol de $CH_4(g)$ a 298 K, 20 L de volume; (d) 100g de $Na_2SO_4(s)$ a 30 °C ou 100 g de $Na_2SO_4(aq)$ a 30 °C.

19.31 Determine o sinal da variação de entropia do sistema para cada uma das seguintes reações:

(a) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

(b) $Ba(OH)_2(s) \longrightarrow BaO(s) + H_2O(g)$

(c) $CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$

(d) $FeCl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow Fe(s) + 2HCl(g)$

19.32 Determine o sinal de ΔS_{vizin} para cada um dos seguintes processos: (a) Fe fundido se solidifica; (b) LiCl(*s*) é formado a partir de Li(*s*) e $Cl_2(g)$; (c) o zinco metálico se dissolve em ácido clorídrico, formando $ZnCl_2(aq)$ e $H_2(g)$; (d) o brometo de prata precipita ao se misturar $AgNO_3(aq)$ e KBr(*aq*).

19.33 Use o Apêndice C para comparar as entropias-padrão a 25°C para os seguintes pares de substâncias. Em cada

caso explique a diferença nos valores de entropia. **(a)** $Sc(s)$ e $Sc(g)$; **(b)** $NH_3(g)$ e $NH_3(aq)$; **(c)** 1 mol de $P_4(g)$ e 2 mol de $P_2(g)$; **(d)** C(grafite) e C(diamante).

19.34 Usando o Apêndice C, compare as entropias-padrão a 25 °C para os seguintes pares de substâncias. Para cada par, explique a diferença nos valores de entropia. **(a)** $CuO(s)$ e $Cu_2O(s)$; **(b)** 1 mol de $N_2O_4(g)$ e 2 mol de $NO_2(g)$; **(c)** $CH_3OH(g)$ e $CH_3OH(l)$; **(d)** 1 mol de $PbO(s)$ mais 1 mol de $CO_2(g)$ e 1 mol de $PbCO_3(s)$.

19.35 Use o Apêndice C para comparar as entropias absolutas dos seguintes hidrocarbonetos gasosos: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). O que você conclui sobre a tendência em S° com o aumento do número de átomos de carbono?

[19.36] As entropias absolutas a 298 K para alguns dos elementos do grupo 4A são como seguem: C(s, diamante) = 2,43 J/mol K; Si(s) = 18,81 J/mol K; Ge(s) = 31,09 J/mol K e Sn(s) = 51,18 J/mol K. Todos, com exceção de Sn, têm a estrutura do diamante. Como você explica a tendência nos valores de S°?

19.37 Usando os valores de S° do Apêndice C, calcule os valores de ΔS° para as seguintes reações. Em cada uma, explique o sinal de ΔS°:
(a) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
(b) $N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$
(c) $Be(OH)_2(s) \longrightarrow BeO(s) + H_2O(g)$
(d) $2CH_3OH(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g)$

19.38 Calcule os valores de ΔS° para as seguintes reações, usando os valores de S° tabelados no Apêndice C. Em cada caso, explique o sinal de ΔS°:
(a) $N_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
(b) $Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s)$
(c) $Mg(OH)_2(s) + 2HCl(g) \longrightarrow MgCl_2(s) + 2H_2O(l)$
(d) $2CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$

Energia livre de Gibbs

19.39 **(a)** Para um processo que ocorre a temperatura constante, expresse a variação na energia livre de Gibbs em termos de variações na entalpia e na entropia do sistema. **(b)** Para determinado processo que ocorre a T e P constantes, o valor de ΔG é positivo. O que você pode concluir? **(c)** Qual é a relação entre ΔG para um processo e a velocidade na qual ele acontece?

19.40 **(a)** Qual é o significado da variação da energia livre padrão, ΔG°, quando comparado a ΔG? **(b)** Para qualquer processo que ocorra a temperatura e pressão constantes, qual é o significado de $\Delta G = 0$? **(c)** Para determinado processo, ΔG é grande e negativo. Isso significa necessariamente que o processo ocorre com rapidez?

19.41 Para determinada reação química, $\Delta H^\circ = -35{,}4$ kJ e $\Delta S^\circ = -85{,}5$ J/K. **(a)** A reação é exotérmica ou endotérmica? **(b)** A reação leva a aumento ou diminuição na desordem do sistema? **(c)** Calcule ΔG° para a reação a 298 K. **(d)** A reação é espontânea a 298 K?

19.42 Determinada reação tem $\Delta H^\circ = -19{,}5$ kJ e $\Delta S^\circ = +42{,}7$ J/K. **(a)** A reação é exotérmica ou endotérmica? **(b)** A reação leva a aumento ou diminuição na desordem do sistema? **(c)** Calcule ΔG° para a reação a 298 K. **(d)** A reação é espontânea a 298 K?

19.43 Usando os dados no Apêndice C, calcule ΔH°, ΔS° e ΔG° a 298 K para cada uma das seguintes reações. Em cada caso mostre que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.
(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
(b) C (s, grafite) + $2Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g)$
(c) $2PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2POCl_3(g)$
(d) $2CH_3OH(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + 2H_2O(g)$

19.44 Use os dados do Apêndice C, para calcular ΔH°, ΔS° e ΔG° a 25 °C para cada uma das seguintes reações. Em cada caso mostre que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.
(a) $Ni(s) + Cl_2(g) \longrightarrow NiCl_2(s)$
(b) $CaCO_3$ (s, calcita) $\longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(c) $P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$
(d) $2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$

19.45 Usando os dados do Apêndice C, calcule ΔG° para as seguintes reações. Indique se cada reação é espontânea sob condições-padrão.
(a) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
(b) $NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3NO(g)$
(c) $6Cl_2(g) + 2Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4FeCl_3(s) + 3O_2(g)$
(d) $SO_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow S(s) + 2H_2O(g)$

19.46 Utilizando os dados do Apêndice C, calcule a variação na energia livre de Gibbs para cada umas das seguintes reações. Em cada caso, indique se a reação é espontânea sob condições-padrão.
(a) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$
(b) $MgCl_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow MgO(s) + 2HCl(g)$
(c) $2NH_3(g) \longrightarrow N_2H_4(g) + H_2(g)$
(d) $2NOCl(g) \longrightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$

19.47 O ciclohexano (C_6H_{12}) é um hidrocarboneto líquido à temperatura ambiente. **(a)** Escreva uma equação balanceada para a combustão de $C_6H_{12}(l)$ para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. **(b)** Sem usar dados termodinâmicos, determine se ΔG° para essa reação é mais ou menos negativo que ΔH°.

19.48 O dióxido de enxofre reage com óxido de estrôncio como segue:

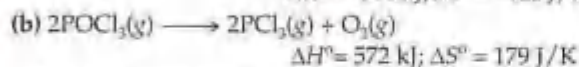
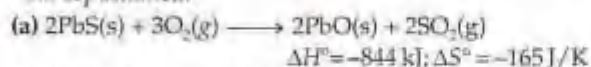
$$SO_2(g) + SrO(s) \longrightarrow SrSO_3(s)$$

(a) Sem utilizar os dados termodinâmicos, determine se ΔG° para essa reação é mais ou menos negativo que ΔH°. **(b)** Se você tivesse apenas dados de entalpia-padrão para essa reação, como você faria para chegar a uma estimativa aproximada do valor de ΔG° a 298 K, usando os dados do Apêndice C de outras substâncias?

19.49 Classifique cada uma das seguintes reações como um dos quatro tipos possíveis resumidos na Tabela 19.4:
(a) $N_2(g) + 3F_2(g) \longrightarrow 2NF_3(g)$
$\Delta H^\circ = -249$ kJ; $\Delta S = -278$ J/K
(b) $N_2(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2NCl_3(g)$
$\Delta H^\circ = 460$ kJ; $\Delta S^\circ = -275$ J/K
(c) $N_2F_4(g) \longrightarrow 2NF_2(g)$
$\Delta H^\circ = 85$ kJ; $\Delta S^\circ = 198$ J/K

19.50 A partir dos valores dados para $\Delta H°$ e $\Delta S°$ calcule $\Delta G°$ para cada uma das seguintes reações a 298 K. Se a reação não for espontânea sob condições-padrão a 298 K, a que temperatura (se houver uma) a reação se tornaria espontânea?

(a) $2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$
$\Delta H° = -844$ kJ; $\Delta S° = -165$ J/K

(b) $2POCl_3(g) \longrightarrow 2PCl_3(g) + O_2(g)$
$\Delta H° = 572$ kJ; $\Delta S° = 179$ J/K

19.51 Uma reação em particular é espontânea a 450 K. A variação de entalpia para a reação é +34,5 kJ. O que você pode concluir sobre o sinal e a ordem de grandeza de ΔS para a reação?

19.52 Certa reação é não espontânea a –25 °C. A variação de entropia para a reação é 95 J/K. O que você pode concluir sobre o sinal e a ordem de grandeza de ΔH?

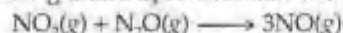
19.53 Para uma reação em particular, $\Delta H = -32$ kJ e $\Delta S = -98$ J/K. Suponha que ΔH e ΔS não variam com a temperatura. **(a)** A que temperatura a reação terá $\Delta G = 0$? **(b)** Se T é aumentado acima do valor encontrado no item (a), a reação será espontânea ou não espontânea?

19.54 As reações nas quais uma substância se decompõe pela perda de CO_2 são chamadas reações de *descarboxilação*. A descarboxilação do ácido acético procede como segue:

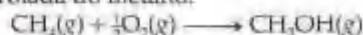
$$CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$

Usando os dados do Apêndice C, calcule a temperatura mínima à qual esse processo será espontâneo sob condições-padrão. Suponha que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variem com a temperatura.

19.55 Considere a seguinte reação entre óxidos de nitrogênio:

$$NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3NO(g)$$

(a) Use os dados do Apêndice C para determinar como $\Delta G°$ para a reação varia com o aumento da temperatura. **(b)** Calcule $\Delta G°$ a 800 K, supondo que $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não variem com a temperatura. Sob condições-padrão a reação é espontânea a 800 K? **(c)** Calcule $\Delta G°$ a 1.000 K. A reação é espontânea sob condições-padrão a essa temperatura?

19.56 O metanol (CH_3OH) pode ser preparado pela oxidação controlada do metano:

$$CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

(a) Use os dados do Apêndice C para calcular $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para esta reação. **(b)** Como se espera que $\Delta G°$ para a reação varie com o aumento da temperatura? **(c)** Calcule $\Delta G°$ a 298 K. Sob condições-padrão, a reação é espontânea a essa temperatura? **(d)** Há uma temperatura na qual a reação estaria em equilíbrio sob condições-padrão que seja baixa o suficiente de forma que os compostos envolvidos sejam provavelmente estáveis?

19.57 **(a)** Use os dados do Apêndice C para calcular o ponto de ebulição do benzeno, $C_6H_6(l)$. **(b)** Use uma fonte de referência, como o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, para encontrar o ponto de ebulição experimental do benzeno. Como você explica qualquer divergência entre sua resposta no item (a) e o valor experimental?

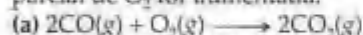
[19.58] **(a)** Usando dados do Apêndice C, calcule a temperatura na qual a variação de energia livre para a transformação de $I_2(s)$ para $I_2(g)$ seja zero. Que suposição você terá de fazer ao chegar a esta estimativa? **(b)** Use uma fonte de referência para encontrar os pontos de ebulição e de fusão experimentais do I_2. **(c)** Qual dos valores no item (b) é mais próximo ao valor que você obteve no item (a)? Você pode explicar por que isso acontece?

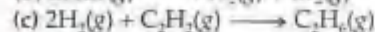
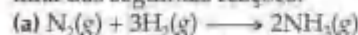
19.59 O gás acetileno, $C_2H_2(g)$, é usado em soldagem. **(a)** Escreva uma equação balanceada para a combustão do gás acetileno em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. **(b)** Qual a quantidade de calor produzida ao se queimar um mol de C_2H_2 sob condições-padrão se tanto os regentes como os produtos são trazidos a 298 K? **(c)** Qual quantidade máxima de trabalho útil pode ser alcançada sob condições-padrão por essa reação?

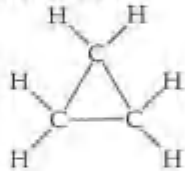
19.60 **(a)** Qual a quantidade de calor produzida, queimando-se um mol de etileno (C_2H_4) sob condições-padrão se reagentes e produtos são trazidos a 298 K e é formado do $H_2O(l)$? **(b)** Qual quantidade máxima de trabalho útil pode ser alcançada sob condições-padrão por esse sistema?

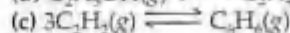
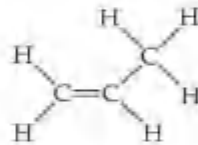
Energia livre e equilíbrio

19.61 Explique qualitativamente como ΔG varia para cada uma das seguintes reações à medida que a pressão parcial de O_2 for aumentada:

(a) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$
(b) $2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
(c) $2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$

19.62 Indique se ΔG aumenta, diminui ou não se altera quando a pressão parcial de H_2 é aumentada em cada uma das seguintes reações:

(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
(b) $2HBr(g) \longrightarrow H_2(g) + Br_2(g)$
(c) $2H_2(g) + C_2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

19.63 Considere a reação $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$. **(a)** Usando os dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K. **(b)** Calcule ΔG a 298 K se as pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 forem 0,40 atm e 1,60 atm, respectivamente.

19.64 Considere a reação $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$. **(a)** Usando os dados do Apêndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K. **(b)** Calcule ΔG a 298 K se a mistura da reação consiste em 8,0 atm de H_2, 4,5 atm de F_2 e 0,36 atm de HF.

19.65 Use os dados do Apêndice C para calcular K_{eq} a 298 K para cada uma das seguintes reações:

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
(b) $C_2H_5OH(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2O(g)$
(c) $3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$

19.66 Escreva a expressão da constante de equilíbrio e calcule o valor da constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 298 K, usando os dados do Apêndice C:
(a) $NaHCO_3(s) \rightleftharpoons NaOH(s) + CO_2(g)$
(b) $2HBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) + Br_2(g)$
(c) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

19.67 Considere a decomposição do carbonato de bário:
$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$$
Usando os dados do Apêndice C, calcule a pressão no equilíbrio de CO_2 a **(a)** 298 K e **(b)** 1.100 K.

19.68 Considere a seguinte reação:
$$PbCO_3(s) \rightleftharpoons PbO(s) + CO_2(g)$$
Usando os dados do Apêndice C, calcule a pressão no equilíbrio de CO_2 no sistema a **(a)** 120 °C e **(b)** 480 °C.

19.69 O valor de K_a para o ácido nitroso (HNO_2) a 25 °C é dado no Apêndice D. **(a)** Escreva a equação química para o equilíbrio que corresponde a K_a. **(b)** Usando o valor de K_a, calcule $\Delta G°$ para a dissociação do ácido nitroso em solução aquosa. **(c)** Qual é o valor de ΔG no equilíbrio? **(d)** Qual é o valor de ΔG quando $[H^+] = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol/L, $[NO_2^-] = 6{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L e $[HNO_2] = 0{,}20$ mol/L?

19.70 K_b para a metilamina (CH_3NH_2) a 25 °C é dado no Apêndice D. **(a)** Escreva a equação química para o equilíbrio que corresponde a K_b. **(b)** Usando o valor de K_b, calcule $\Delta G°$ para o equilíbrio no item (a). **(c)** Qual é o valor de ΔG no equilíbrio? **(d)** Qual é o valor de ΔG quando $[H^+] = 1{,}5 \times 10^{-8}$ mol/L, $[CH_3NH_3^+] = [H^+] = 1{,}5 \times 10^{-5}$ mol/L, $[CH_3NH_3^+] = 5{,}5 \times 10^{-4}$ mol/L e $[CH_3NH_2] = 0{,}120$ mol/L?

Exercícios adicionais

19.71 Indique se cada uma das seguintes afirmativas é verdadeira ou falsa. Caso seja falsa, corrija-a. **(a)** A viabilidade da produção de NH_3 a partir de N_2 e H_2 depende inteiramente do valor de ΔH para o processo $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$. **(b)** A reação de $H_2(g)$ com $Cl_2(g)$ para formar $HCl(g)$ é um processo espontâneo. **(c)** Um processo espontâneo pode, em princípio, ser administrado reversivelmente. **(d)** Processos espontâneos em geral requerem que seja realizado trabalho para os forçar a ocorrer. **(e)** Processos espontâneos são exotérmicos e levam a um grau mais alto de ordem no sistema.

19.72 Suponha que um gás ideal seja comprimido à metade de seu volume original a temperatura constante de 300 K. O que você pode dizer sobre **(a)** a variação na energia interna do gás e sobre **(b)** a variação em entropia do gás?

19.73 Para cada um dos seguintes processos, indique se os sinais de ΔS e ΔH devem ser positivos, negativos ou aproximadamente zero. **(a)** Um sólido sublima. **(b)** A temperatura de uma amostra de Co(*s*) é diminuída de 60 °C para 25 °C. **(c)** O álcool etílico evapora de uma proveta. **(d)** Uma molécula diatômica se dissocia em átomos. **(e)** Um pedaço de carvão entra em combustão para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$.

19.74 A reação $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$ é altamente espontânea e tem valor negativo para $\Delta S°$. A segunda lei da termodinâmica afirma que em qualquer processo espontâneo há sempre um aumento na entropia do universo. Há uma incoerência entre a reação anterior e a segunda lei?

19.75 **(a)** O que é um sistema *isolado*? **(b)** Um sistema isolado sofre uma mudança de estado. O que se pode dizer sobre os valores de ΔE, q e w? **(c)** Expresse a segunda lei da termodinâmica matematicamente para um sistema isolado.

19.76 O propanol (C_3H_7OH) se funde a –126,5 °C e entra em ebulição a 97,4 °C. Faça um esboço qualitativo de como a entropia absoluta varia à medida que o vapor de propanol a 150 °C e 1 atm é resfriado a propanol sólido a –150 °C e 1 atm.

19.77 O ciclopropano e o propileno são isômeros de C_3H_6. Com base nas estruturas moleculares mostradas, qual destes isômeros você espera ter a entropia absoluta mais alta a 25 °C?

Ciclopropano Propileno

[19.78] Três das formas de carbono elementar são grafite, diamante e buckminsterfulereno ou fulereno. As entropias absolutas a 298 K para grafite e diamante são listadas no Apêndice C. **(a)** Explique a diferença nos valores de $S°$ de grafite e diamante, levando em consideração suas estruturas (Figura 11.41). **(b)** O que se espera para o valor do fulereno (Figura 11.43) em relação aos valores para grafite e diamante? Justifique sua resposta.

19.79 Para a maioria dos compostos listados no Apêndice C, o valor de $\Delta G°_f$ é mais positivo (ou menos negativo) que o valor de $\Delta H°_f$. **(a)** Explique essa observação, usando $NH_3(g)$, $CCl_4(l)$ e $KNO_3(s)$ como exemplos. **(b)** Uma exceção a essa observação é CO(*g*). Explique a tendência nos valores de ΔH°_f e ΔG°_f para essa molécula.

19.80 Considere as três reações seguintes:
(i) $2RbCl(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2RbClO_3(s)$
(ii) $C_2H_6(g) + 4Cl_2(g) \longrightarrow 2CCl_4(l) + H_2(g)$
(iii) $TiCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow TiO_2(s) + 4HCl(aq)$
(a) Para cada uma das reações, use os dados do Apêndice C para calcular $\Delta H°$, $\Delta G°$ e $\Delta S°$ a 25 °C. **(b)** Quais dessas reações são espontâneas sob condições-padrão a 25 °C? **(c)** Para cada uma das reações, determine a maneira dentro da qual a mudança em energia livre varia com o aumento da temperatura.

19.81 Usando os dados do Apêndice C e sabendo as pressões listadas, calcule ΔG para cada uma das seguintes reações:
(a) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
$P_{N_2} = 2{,}6$ atm, $P_{H_2} = 5{,}9$ atm, $P_{NH_3} = 1{,}2$ atm

(b) $2N_2H_4(g) + 2NO_2(g) \longrightarrow 3N_2(g) + 4H_2O(g)$
$P_{N_2H_4} = P_{NO_2} = 5,0 \times 10^{-2}$, $P_{N_2} = 0,5$ atm, $P_{H_2O} = 0,3$ atm
(c) $N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2(g)$
$P_{N_2H_4} = 0,5$ atm, $P_{N_2} = 1,5$ atm, $P_{H_2} = 2,5$ atm

19.82 **(a)** Para cada uma das seguintes reações, determine o sinal de ΔH° e ΔS° e discorra brevemente sobre o modo como esses fatores determinam a ordem de grandeza da K_{eq}. **(b)** Com base em seu conhecimento químico geral, determine qual dessas reações terá $K_{eq} > 1$. **(c)** Em cada caso indique se K_{eq} deve aumentar ou diminuir com o aumento da temperatura.
(i) $2Mg(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2MgO(s)$
(ii) $2KI(s) \rightleftharpoons 2K(g) + I_2(g)$
(iii) $Na_2(g) \rightleftharpoons 2Na(g)$
(iv) $2V_2O_5(s) \rightleftharpoons 4V(s) + 5O_2(g)$

19.83 O ácido acético pode ser fabricado ao se combinar metanol com monóxido de carbono, um exemplo de uma reação de *carboxilação*:

$$CH_3OH(l) + CO(g) \longrightarrow CH_3COOH(l)$$

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação a 25 °C. **(b)** Industrialmente, essa reação é feita a temperaturas acima de 25 °C. Um aumento na temperatura produzirá aumento ou diminuição na fração em quantidade de matéria de ácido acético no equilíbrio? Por que são usadas temperaturas elevadas? **(c)** A que temperatura essa reação terá um equilíbrio constante igual a 1? (Você pode supor que ΔH° e ΔS° independem da temperatura, e você pode ignorar quaisquer mudanças de fase que poderiam ocorrer.)

19.84 A oxidação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) no tecido do corpo produz CO_2 e H_2O. Em contraste, decomposição anaeróbica, que ocorre durante a fermentação, produz etanol (C_2H_5OH) e CO_2. **(a)** Usando os dados fornecidos no Apêndice C, compare as constantes de equilíbrio para as seguintes reações:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightleftharpoons 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$
$$C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$$

(b) Compare o trabalho máximo que pode ser obtido desses processos sob condições-padrão.

[19.85] A conversão de gás natural, que é basicamente metano, em produtos que contêm dois ou mais átomos de carbono, como etano (C_2H_6), é um processo químico industrial muito importante. Em princípio, o metano pode ser convertido em etano e hidrogênio:

$$2CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

Na prática, essa reação é executada na presença de oxigênio:

$$2CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

(a) Usando os dados do Apêndice C, calcule K_{eq} para essas reações a 25 °C e 500 °C. **(b)** A diferença entre ΔG° para as duas reações deve-se principalmente ao termo de entalpia (ΔH) ou ao termo de entropia ($-T\Delta S$)? **(c)** Explique como as reações anteriores são um exemplo de condução de uma reação não espontânea, como abordado no quadro "A química e a vida" na Seção 19.7. **(d)** A reação de CH_4 e O_2 para formar C_2H_6 e H_2O deve ser conduzida cuidadosamente para evitar uma reação concorrente. Qual é a reação concorrente mais provável?

[19.86] As células usam a hidrólise do trifosfato de adenosina (ATP) como uma fonte de energia (Figura 19.19). A conversão de ATP para ADP tem variação de energia livre padrão de –30,5 kJ/mol. Se toda a energia livre do metabolismo da glicose,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l),$$

entrar na conversão de ADP para ATP, qual quantidade de matéria de ATP poderá ser produzida para cada mol de glicose?

[19.87] A concentração de íon potássio no plasma sangüíneo é aproximadamente $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L, enquanto a concentração no fluido das células musculares é muito maior (0,15 mol/L). O plasma e o fluido intracelular estão separados pela membrana celular, a qual supõe-se ser permeável somente para K^+. **(a)** Qual é o ΔG para a transferência de 1 mol de K^+ do plasma sangüíneo para o fluido celular à temperatura corporal (37 °C)? **(b)** Qual quantidade mínima de trabalho deve ser utilizada para transferir K^+?

[19.88] A relação entre a temperatura de uma reação, sua variação de entalpia-padrão e a constante de equilíbrio àquela temperatura pode ser expressa como a seguinte equação linear:

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \text{constante}$$

(a) Explique como essa equação pode ser usada para determinar ΔH° experimentalmente a partir das constantes de equilíbrio a várias temperaturas diferentes. **(b)** Deduza a equação anterior usando as relações apresentadas neste capítulo. A constante é igual a quê?

[19.89] Vimos no quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 19.2 que a variação da entropia para a expansão isotérmica ou compressão de um gás ideal é determinada por:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(gás ideal, } T \text{ constante)}$$

onde V_1 e V_2 são os volumes inicial e final do gás, respectivamente. **(a)** Com referência à Equação 19.1, qual deve ser a expressão para q_{rev} quando um gás sofre uma expansão isotérmica ou compressão? **(b)** Calcule a variação de entropia quando 0,50 mol de um gás ideal se expande à temperatura constante de um volume inicial de 10,0 L para um volume final de 75,0 L. **(c)** O sinal da variação de entropia no item (b) é coerente com suas expectativas? **(d)** Uma amostra de 8,5 mols de um gás ideal é comprimida isotermicamente para um volume final que é $\frac{1}{8}$ de seu volume original. Calcule a variação de entropia.

[19.90] Um modo de se deduzir a equação no Exercício 19.89 depende da observação de que, a T constante, o número de modos, W, de organizar as partículas de gás ideal m em um volume V é proporcional ao volume elevado à potência de m:

$$W \propto V^m$$

Use essa relação e a relação de Boltzmann entre entropia e número de arranjos (Equação 19.7) para deduzir a equação para a variação de entropia para a expansão isotérmica ou compressão de n mols de um gás ideal.

[19.91] Um anúncio em uma revista automobilística apregoa sobre um novo dispositivo que economiza gasolina chamado 'conversor de entropia'. O anúncio diz: "Prenda o conversor de entropia em seu carburador e veja a surpreendente melhoria em seu gasto de gasolina! Você sabia que aumentos na entropia quando o combustível é queimado ajuda a fazer seu car-

andar? O conversor de entropia reduz automaticamente a entropia das moléculas de gás quando entram no carburador. Assim, quando elas são queimadas no motor, a entropia aumenta mais do que nunca, rendendo muito mais energia para fazer seu carro andar!" Verifique se esse dispositivo poderia funcionar. Caso contrário, explique por quê.

Exercícios cumulativos

19.92 A maioria dos líquidos segue a *regra de Trouton*, que afirma encontrar-se a entropia molar de vaporização na faixa de 83 a 93 J/mol K. Os pontos de ebulição normais e as entalpias de vaporização de vários líquidos orgânicos são como seguem:

Substância	Ponto de ebulição normal (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Acetona, $(CH_3)_2CO$	56,1	29,1
Éter dimetílico, $(CH_3)_2O$	–24,8	21,5
Etanol, C_2H_5OH	78,4	38,6
Octano, C_8H_{18}	125,6	34,4
Piridina, C_5H_5N	115,3	35,1

(a) Calcule ΔS_{vap} para cada um dos líquidos. Todos os líquidos obedecem à regra de Trouton? **(b)** Em relação às forças intermoleculares (Seção 11.2), você pode explicar quaisquer exceções à regra? **(c)** Você espera que a água obedeça à regra de Trouton? Usando os dados do Apêndice B, confira a precisão de sua conclusão. **(d)** O clorobenzeno (C_6H_5Cl) entra em ebulição a 131,8 °C. Use a regra de Trouton para calcular ΔH_{vap} para essa substância.

19.93 Considere a polimerização de etileno a polietileno. (Seção 12.2) **(a)** O que você suporia quanto ao sinal da variação de entropia durante a polimerização (ΔS_{poli})? Explique seu raciocínio. **(b)** A polimerização de etileno é um processo espontâneo à temperatura ambiente. O que você pode concluir sobre a variação de entalpia durante a polimerização (ΔH_{poli})? **(c)** Use as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para calcular o valor de ΔH por monômero de etileno adicionado. **(d)** O polietileno é um *polímero de adição*. Por comparação, o Náilon 6.6 é um *polímero de condensação*. Como você espera que ΔS_{poli} para um polímero de condensação se compare ao de um polímero de adição? Justifique sua resposta.

19.94 Em cinética química a *entropia de ativação* é a variação de entropia para o processo no qual os reagentes alcançam o complexo ativado. A entropia de ativação para processos bimoleculares é normalmente negativa. Explique essa observação em relação à Figura 14.13.

19.95 Os seguintes processos foram todos abordados no Capítulo 18, "A Química Ambiental". Calcule se a entropia do sistema aumenta ou diminui durante cada processo: **(a)** fotodissociação de $O_2(g)$; **(b)** formação de ozônio a partir de moléculas de oxigênio e átomos de oxigênio; **(c)** difusão de CFCs na estratosfera; **(d)** dessalinização de água por osmose inversa.

19.96 O dissulfeto de carbono (CS_2) é uma substância tóxica, altamente inflamável. Os seguintes dados termodinâmicos estão disponíveis para $CS_2(l)$ e $CS_2(g)$ a 298 K:

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$CS_2(l)$	89,7	65,3
$CS_2(g)$	117,4	67,2

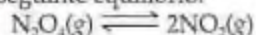
(a) Faça a estrutura de Lewis da molécula. Qual sua suposição para a ordem de ligação das ligações C — S? **(b)** Use o método RPENV para determinar a estrutura da molécula de CS_2. **(c)** CS_2 líquido queima-se em O_2 com uma chama azul, formando $CO_2(g)$ e $SO_2(g)$. Escreva uma equação balanceada para essa reação. **(d)** Usando os dados da tabela anterior e do Apêndice C, calcule ΔH° e ΔG° para a reação do item (c). A reação é exotérmica? Ela é espontânea a 298 K? **(e)** Use os dados da tabela anterior para calcular ΔS° a 298 K para a vaporização de $CS_2(l)$. O sinal de ΔS° é como você esperaria para uma vaporização? **(f)** Usando os dados da tabela anterior e sua resposta para o item (e), calcule o ponto de ebulição de $CS_2(l)$. Você supõe que a substância seja um líquido ou um gás a 298 K e 1 atm?

[19.97] Os seguintes dados comparam as entalpias-padrão e as energias livres de formação de algumas substâncias iônicas cristalinas e 1 mol/kg de soluções aquosas das substâncias:

Substância	ΔH°_f (kJ/mol)	ΔG°_f (kJ/mol)
$AgNO_3(s)$	–124,4	–33,4
$AgNO_3(aq$, 1 mol/kg)	–101,7	–34,2
$MgSO_4(s)$	–1.283,7	–1.169,9
$MgSO_4(aq$, 1 mol/kg)	–1.374,8	–1.198,4

(a) Escreva a reação de formação para $AgNO_3(s)$. Com base nessa reação, você espera que a entropia do sistema aumente ou diminua na formação de $AgNO_3(s)$? **(b)** Use ΔH_f° e ΔG_f° de $AgNO_3(s)$ para determinar a variação de entropia na formação da substância. Sua resposta é coerente com seu raciocínio no item (a)? **(c)** A dissolução de $AgNO_3$ em água é um processo exotérmico ou endotérmico? E quanto à dissolução de $MgSO_4$ em água? **(d)** Para $AgNO_3$ e $MgSO_4$, use os dados para calcular a variação de entropia quando o sólido for dissolvido em água. **(e)** Discuta os resultados do item (d) em relação ao material apresentado neste capítulo e no quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 13.5.

[19.98] Considere o seguinte equilíbrio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Os dados termodinâmicos desses gases são fornecidos no Apêndice C. Você pode supor que ΔH° e ΔS° não variem com a temperatura. **(a)** A que temperatura uma mistura em equilíbrio conterá quantidades iguais dos dois gases? **(b)** A que temperatura uma mistura em equilíbrio de 1 atm de pressão total conterá duas vezes mais NO_2 que N_2O_4? **(c)** A que temperatura uma mistura em equilíbrio de 10 atm de pressão total conterá duas vezes mais NO_2 que N_2O_4? **(d)** Pondere os resultados dos itens (b) e (c) usando o princípio de Le Châtelier. (Seção 15.6)

[19.99] A reação

$$SO_2(g) + 2H_2S(g) \rightleftharpoons 3S(s) + 2H_2O(g)$$

é a base de um método sugerido para a remoção de SO_2 de gases de chaminés de usinas de energia. A energia livre padrão de cada substância é dada no Apêndice C. **(a)** Qual é a constante de equilíbrio para a reação a 298 K? **(b)** Em princípio, essa reação é um método possível para a remoção de SO_2? **(c)** Se e a pressão de vapor da água for 25 torr, calcule a pressão no equilíbrio de SO_2 no sistema a 298 K. **(d)** Você espera que o processo seja mais ou menos efetivo a temperaturas mais altas?

19.100 Quando a maioria dos polímeros elastômeros (por exemplo, uma tira de borracha) está esticada, as moléculas tornam-se mais ordenadas, como ilustrado aqui:

Suponha que você estique uma tira de borracha. **(a)** Você espera que a entropia do sistema aumente ou diminua? **(b)** Se a faixa de borracha fosse esticada isotermicamente, seria necessário que o calor fosse absorvido ou emitido para manter a temperatura constante?

Capítulo 20

Eletroquímica

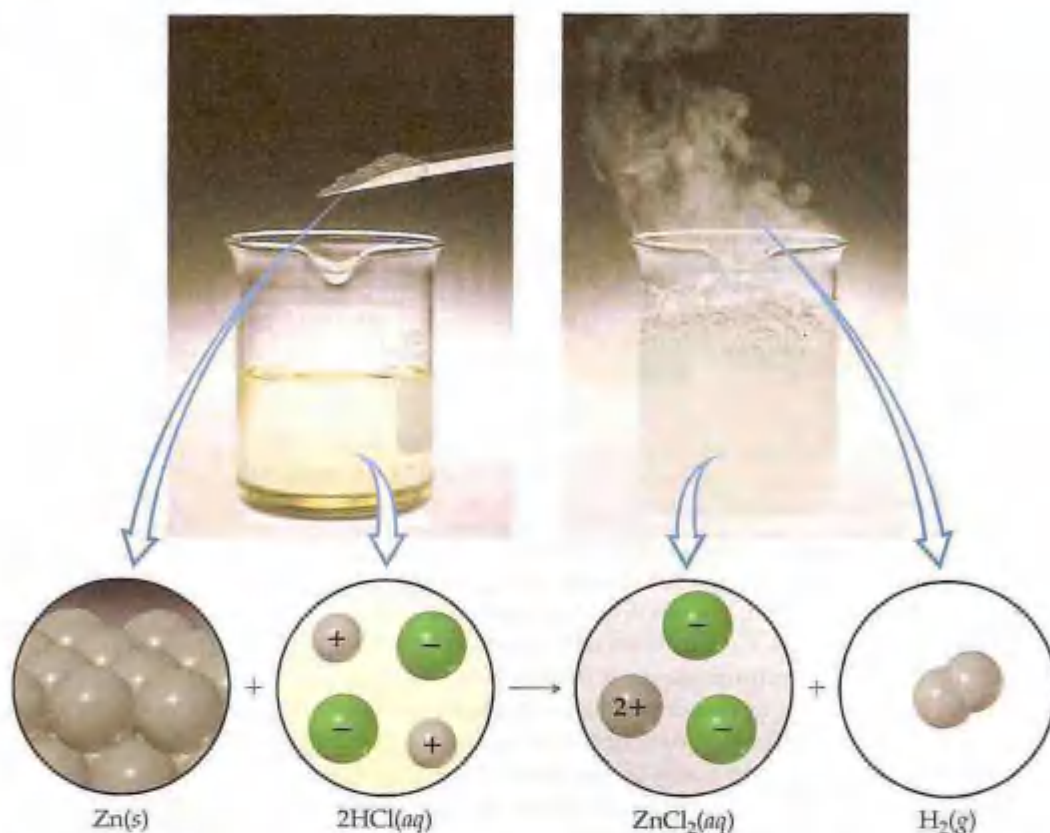
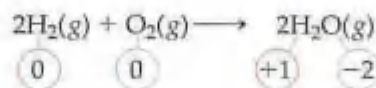



Figura 20.1 A adição de zinco metálico ao ácido clorídrico leva a uma reação de oxirredução: o zinco metálico é oxidado a $Zn^{2+}(aq)$, e $H^+(aq)$ é reduzido a $H_2(g)$, que produz o borbulhamento vigoroso.

podemos ver as variações de estados de oxidação que ocorrem: o estado de oxidação de Zn varia de 0 para +2, e o estado de oxidação de H varia de +1 para 0.

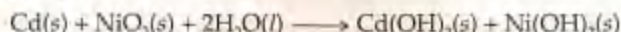
Nas reações como a da Equação 20.2 ocorre uma evidente transferência de elétrons. O zinco perde elétrons à medida que $Zn(s)$ é convertido em $Zn^{2+}(aq)$, e o hidrogênio ganha elétrons à proporção que $H^+(aq)$ se transforma em $H_2(g)$. Em outras reações os estados de oxidação variam, mas não podemos dizer que alguma substância literalmente ganhou ou perdeu elétrons. Por exemplo, considere a combustão do gás hidrogênio:

$$\underset{0}{2H_2(g)} + \underset{0}{O_2(g)} \longrightarrow 2\underset{+1}{H_2}\underset{-2}{O}(g) \qquad [20.3]$$

O hidrogênio foi oxidado do estado de oxidação 0 ao +1, e o oxigênio foi reduzido do estado de oxidação 0 ao −2. Conseqüentemente, a Equação 20.3 é uma reação de oxirredução. Entretanto, a água não é uma substância iônica, de forma que não existe transferência completa de elétrons do hidrogênio para o oxigênio conforme a água é formada. Usar os números de oxidação, portanto, é uma forma conveniente de 'fazer uma contabilidade', mas *você geralmente não deve igualar o estado de oxidação de um átomo a sua carga real em um composto químico.* (Um olhar mais de perto: Números de oxidação, cargas formais e cargas parciais reais, Seção 8.5)

Em qualquer reação redox, tanto a oxidação quanto a redução devem ocorrer. Em outras palavras, se uma substância for oxidada, a outra deverá ser reduzida. A substância que torna possível que uma outra seja oxidada é chamada **agente oxidante** ou **oxidante.** O agente oxidante remove elétrons de outra substância, adquirindo-os para si mesmo; portanto, o agente oxidante é reduzido. Analogamente, um **agente redutor** ou um **redutor** é uma substância que fornece elétrons, fazendo assim com que outra substância seja reduzida. O agente redutor é oxidado no processo. Na Equação 20.2, $H^+(aq)$ é o agente oxidante, e $Zn(s)$, o agente redutor.

COMO FAZER 20.1

A bateria de níquel-cádmio (nicad), uma 'pilha seca' usada em dispositivos que funcionam com bateria, usa a seguinte reação redox para gerar eletricidade:

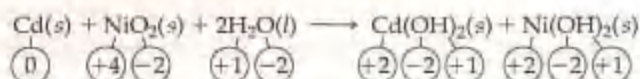
$$Cd(s) + NiO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)$$

Identifique as substâncias oxidadas e reduzidas e, também, o agente oxidante e o agente redutor.

Solução

Análise: dada uma equação redox, pedem-se identificar a substância oxidada e a substância reduzida e rotular um como agente oxidante e outro como agente redutor.

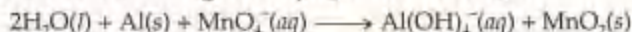
Planejamento: primeiro, determinamos os números de oxidação de todos os átomos na reação e os elementos que estão variando o número de oxidação. Em segundo lugar, aplicamos as definições de oxidação e redução.

Resolução:

$$\underset{0}{Cd}(s) + \underset{+4}{Ni}\underset{-2}{O_2}(s) + 2\underset{+1}{H_2}\underset{-2}{O}(l) \longrightarrow \underset{+2}{Cd}(\underset{-2}{O}\underset{+1}{H})_2(s) + \underset{+2}{Ni}(\underset{-2}{O}\underset{+1}{H})_2(s)$$

Cd aumenta o número de oxidação de 0 para +2, e Ni o diminui de +4 para +2. Como o átomo de Cd aumenta o número de oxidação, ele é oxidado (perde elétrons) e, por isso, funciona como agente redutor. O átomo de Ni diminui o número de oxidação à medida que NiO_2 é convertido em $Ni(OH)_2$. Portanto, NiO_2 é reduzido (ganha elétrons) e funciona como agente oxidante.

PRATIQUE

Identifique os agentes oxidante e redutor na seguinte equação de oxirredução:

$$2H_2O(l) + Al(s) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_4^-(aq) + MnO_2(s)$$

Resposta: $Al(s)$ é o agente redutor; $MnO_4^-(aq)$ é o agente oxidante.

20.2 Balanceamento de equações de oxirredução

Quando balanceamos uma equação química, devemos obedecer à lei da conservação da massa: a quantidade de cada elemento deve ser a mesma em ambos os lados da equação. À medida que balanceamos as reações de oxirredução, existe uma exigência adicional: os elétrons recebidos e doados devem estar balanceados. Em outras palavras, se uma substância perde determinado número de elétrons durante uma reação, a outra tem de ganhar o mesmo número de elétrons. Em muitas reações químicas simples, como a da Equação 20.2, o balanceamento dos elétrons é manipulado 'automaticamente'; podemos balancear a equação sem considerar explicitamente a transferência de elétrons. Entretanto, muitas reações redox são mais complexas que a da equação citada e não podem ser balanceadas facilmente sem se levar em conta o número de elétrons doados e recebidos no curso da reação. Nesta seção examinamos um procedimento sistemático para o balanceamento das equações redox.

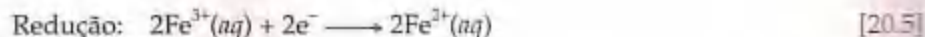
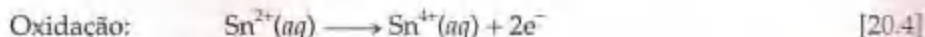
Semi-reações

Apesar de a oxidação e a redução terem de ocorrer simultaneamente, em geral é conveniente considerá-las processos separados. Por exemplo, a oxidação de Sn^{2+} por Fe^{3+}

$$Sn^{2+}(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

pode ser considerada como consistindo em dois processos: (1) a oxidação de Sn^{2+} (Equação 20.4) e (2) a redução de Fe^{3+} (Equação 20.5).

$$\text{Oxidação:} \quad Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^- \qquad [20.4]$$

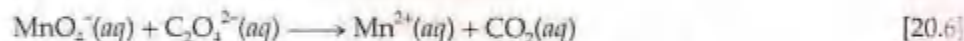
$$\text{Redução:} \quad 2Fe^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) \qquad [20.5]$$

Observe que no processo de oxidação os elétrons são mostrados como produtos, enquanto no processo de redução são mostrados como reagentes.

As equações que mostram oxidação ou redução sozinhas, como nas equações 20.4 e 20.5, são chamadas **semi-reações**. Na reação redox como um todo o número de elétrons perdidos na semi-reação de oxidação deve ser igual ao número de elétrons ganhos na semi-reação de redução. Quando essas condições são satisfeitas e cada

semi-reação estiver balanceada, os elétrons em cada lado cancelam-se quando as duas semi-reações forem somadas para fornecer a equação de oxirredução total balanceada.

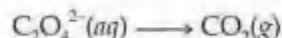
Balanceamento de equações pelo método das semi-reações

O uso de semi-reações fornece um método geral para balancear as equações de oxirredução. Como exemplo vamos considerar a reação que ocorre entre o íon permanganato (MnO_4^-) e o íon oxalato ($C_2O_4^{2-}$) em soluções aquosas ácidas. Quando MnO_4^- for adicionado a uma solução de $C_2O_4^{2-}$, a cor violeta-escuro do íon MnO_4^- desbota, como ilustrado na Figura 20.2. Formam-se bolhas de CO_2, e a solução torna-se rosa-claro de Mn^{2+}. Podemos, em decorrência, escrever a equação não-balanceada como segue:

$$MnO_4^-(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(aq) \quad [20.6]$$

Os experimentos mostram também que H^+ é consumido e H_2O é produzido na reação. Veremos que esses fatos podem ser deduzidos no decorrer do balanceamento da equação.

Para completar e balancear a Equação 20.6 pelo método das semi-reações, começamos com a reação não-balanceada e escrevemos as duas semi-reações incompletas, uma envolvendo o oxidante e a outra, o redutor.

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$$

$$C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow CO_2(g)$$

Não afirmamos explicitamente qual substância é oxidada e qual é reduzida. Essa informação surge à medida que balanceamos as semi-reações.

Podemos agora completar e balancear as semi-reações separadamente. Primeiro, os átomos sofrendo oxidação ou redução são balanceados ao se adicionar coeficientes de um lado ou de outro conforme necessário. Em seguida, os elementos restantes são balanceados do mesmo modo. Se a reação ocorre em solução aquosa ácida, H^+ e H_2O podem ser adicionados aos reagentes ou aos produtos para balancear hidrogênio e oxigênio. Analogamente, em solução básica a equação pode ser completada usando OH^- e H_2O. Essas espécies estão em grande concentração nas respectivas soluções, e seu consumo ou produção pode não ser experimentalmente detectado com facilidade. Na semi-reação do permanganato já temos um átomo de manganês de cada lado da equação. Entretanto, temos quatro oxigênios à esquerda e nenhum do lado direito; são necessárias quatro moléculas de H_2O entre os produtos para balancear os quatro átomos de oxigênio em MnO_4^-.

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

Os oito átomos que H_2O introduz entre os produtos podem ser balanceados adicionando-se 8 H^+ aos reagentes.

$$8H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

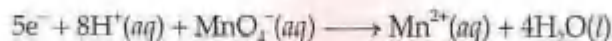
(a)

(b)

(c)

Figura 20.2 Titulação de uma solução ácida de $Na_2C_2O_4$ com $KMnO_4(aq)$. (a) À medida que a reação ocorre, MnO_4^- violeta-escuro é rapidamente reduzido a Mn^{2+} rosa extremamente claro por $C_2O_4^{2-}$. (b) Quando todo $C_2O_4^{2-}$ for consumido, a cor violeta-escuro de MNO_4^- persiste. O ponto final corresponde à cor violeta mais fraca perceptível na solução. (c) Depois do ponto final, a solução torna-se violeta-escuro por causa do excesso de MnO_4^-.

Existem agora números iguais de cada tipo de átomo em ambos os lados da equação, mas a carga ainda precisa ser balanceada. A carga total dos reagentes é 8(1+) + (1–) = 7+, e a dos produtos é (2+) + 4(0) = 2+. Para balancear a carga, são adicionados cinco elétrons no lado dos reagentes.[1]

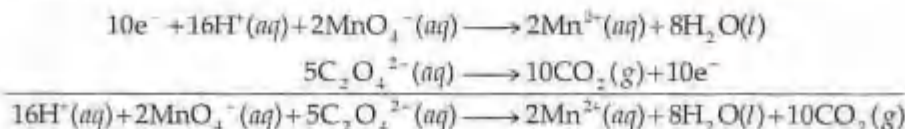
$$5e^- + 8H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

Para a semi-reação do oxalato, o balanceamento de massa exige a produção de duas moléculas de CO_2 para cada íon oxalato que reage:

$$C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

A massa agora está balanceada. Podemos balancear a carga adicionando dois elétrons aos produtos, fornecendo uma semi-reação balanceada.

$$C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2e^-$$

Agora que temos duas semi-reações balanceadas, precisamos multiplicar cada uma delas por um fator apropriado de tal forma que o número de elétrons ganhos na semi-reação seja igual ao número de elétrons perdidos na outra. As semi-reações são, em seguida, somadas para fornecer a equação total balanceada. No exemplo, a semi-reação de MnO_4^- deve ser multiplicada por 2, e a semi-reação de $C_2O_4^{2-}$, por 5 de tal forma que o mesmo número de elétrons (10) apareça em ambos os lados da equação:

$$\begin{array}{r} 10e^- + 16H^+(aq) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) \\ 5C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 10CO_2(g) + 10e^- \\ \hline 16H^+(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 5C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 10CO_2(g) \end{array}$$

A equação balanceada é a soma das semi-reações balanceadas. Observe que os elétrons nos lados do reagente e do produto da equação cancelam-se.

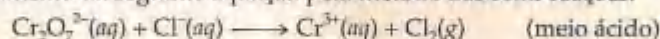
Podemos agora conferir a equação balanceada contando os átomos e as cargas: existem 16 H, 2 Mn, 28 O, 10 C e uma carga líquida de 4+ em ambos os lados da equação, confirmando que ela está balanceada corretamente.

Podemos resumir o procedimento para balancear uma reação redox que ocorre em meio ácido como segue:

1. Divida a equação em duas semi-reações incompletas, uma para a oxidação e outra para a redução.
2. Faça o balanceamento de cada semi-reação.
   (a) Primeiro, faça o balanceamento dos outros elementos que não sejam H e O.
   (b) Em seguida, faça o balanceamento dos átomos de O adicionando H_2O.
   (c) Depois faça o balanceamento dos átomos de H adicionando H^+.
   (d) Finalmente, faça o balanceamento da carga adicionando e^- ao lado com a maior carga positiva total.
3. Multiplique cada semi-reação por um número inteiro de tal forma que o número de elétrons dispendidos em uma semi-reação se iguale ao número de elétrons ganhos na outra.
4. Some as duas semi-reações e simplifique quando possível cancelando as espécies iguais que aparecem em ambos os membros da equação.
5. Confira a equação tendo certeza de que existe o mesmo número de átomos de cada tipo e a mesma carga total em ambos os lados.

COMO FAZER 20.2

Complete e faça o balanceamento da seguinte equação pelo método das semi-reações:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Cl_2(g) \qquad \text{(meio ácido)}$$

Solução

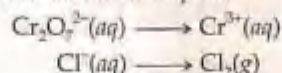
Análise: dada uma equação redox parcial para uma reação que ocorre em meio ácido, pede-se fazer seu balanceamento.

---

1 Apesar de não haver necessidade de se usar os números de oxidação dos elementos ao balancear uma semi-reação por esse método, os números de oxidação podem ser usados para conferência. Nesse exemplo, MnO_4^- contém manganês em estado de oxidação +7. Como o manganês varia de um estado de oxidação +7 para um +2, ele deve ganhar cinco elétrons, como acabamos de concluir.

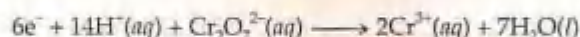
Planejamento: usamos as cinco etapas resumidas no texto anterior a esse exercício.

Resolução: primeiro, dividimos a equação em duas semi-reações.

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq)$$
$$Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Em segundo lugar, balanceamos cada semi-reação. Na primeira, a presença de $Cr_2O_7^{2-}$ entre os reagentes exige dois Cr^{3+} entre os produtos. Os átomos de oxigênio em $Cr_2O_7^{2-}$ são balanceados adicionando-se sete H_2O aos produtos. Os 14 átomos de H nos sete H_2O são, então, balanceados com a adição de 14 H^+ aos reagentes:

$$14H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$

A carga é balanceada ao se adicionar elétrons do lado esquerdo da equação, de tal forma que a carga total seja a mesma em ambos os lados.

$$6e^- + 14H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$

Na segunda semi-reação, são necessários dois Cl^- para balancear um Cl_2.

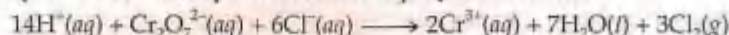
$$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Adicionamos dois elétrons no lado direito para alcançar o balanceamento de carga.

$$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

Em terceiro lugar, devemos equiparar os elétrons transferidos nas duas semi-reações. Para fazer isso, devemos multiplicar a segunda semi-reação por 3 de tal forma que o número de elétrons ganhos na primeira semi-reação (6) iguale-se ao número de elétrons perdidos na segunda, permitindo que os elétrons cancelem-se quando as semi-reações forem somadas.

Em quarto lugar, as equações são somadas para fornecer a equação balanceada:

$$14H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Cl^-(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) + 3Cl_2(g)$$

Conferência: existem números iguais de átomos de cada tipo em ambos os lados da equação (14 H, 2 Cr, 7 O, 6 Cl). Além disso, a carga é a mesma em ambos os lados (6+). Portanto, a equação está corretamente balanceada.

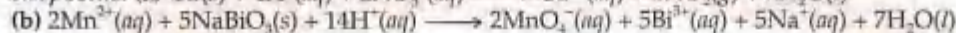
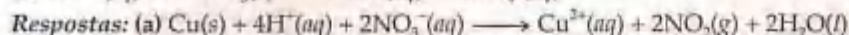
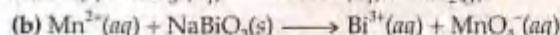
PRATIQUE

Complete e faça o balanceamento das seguintes equações de oxirredução usando o método de semi-reações. Ambas as reações ocorrem em meio ácido.

(a) $Cu(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + NO_2(g)$

(b) $Mn^{2+}(aq) + NaBiO_3(s) \longrightarrow Bi^{3+}(aq) + MnO_4^-(aq)$

Respostas: **(a)** $Cu(s) + 4H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2NO_2(g) + 2H_2O(l)$

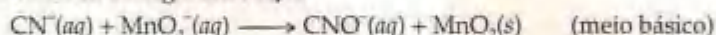
(b) $2Mn^{2+}(aq) + 5NaBiO_3(s) + 14H^+(aq) \longrightarrow 2MnO_4^-(aq) + 5Bi^{3+}(aq) + 5Na^+(aq) + 7H_2O(l)$

Balanceamento de equações para reações que ocorrem em meio básico

Se uma reação redox ocorre em meio básico, a equação deve ser completada com a utilização de OH^- e H_2O em vez de H^+ e H_2O. As semi-reações podem ser balanceadas inicialmente como se ocorressem em meio ácido. Os íons H^+ podem, então, ser 'neutralizados' ao se adicionar um número igual de íons OH^- em ambos os lados da equação e cancelando, quando apropriado, as moléculas de água resultante. Esse procedimento é mostrado em "Como fazer 20.3."

ATIVIDADE
Balanceamento de equação redox em base

COMO FAZER 20.3

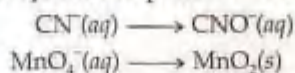
Complete e faça o balanceamento da seguinte reação:

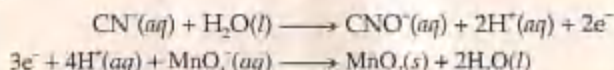
$$CN^-(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq) + MnO_2(s) \quad \text{(meio básico)}$$

Solução

Análise: dada uma equação redox, pede-se completá-la e fazer o respectivo balanceamento, supondo que a reação ocorra em meio básico.

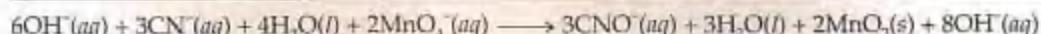
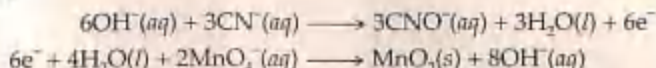
Planejamento: vamos pelas quatro primeiras etapas como se a reação ocorresse em meio ácido. Depois adicionamos o número de íons OH^- apropriados em cada lado da equação, combinando H^+ e OH^- para formar H_2O. Completamos o processo simplificando a equação.

Resolução: primeiro, escrevemos as semi-reações incompletas e não-balanceadas:

$$CN^-(aq) \longrightarrow CNO^-(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$$

Em segundo lugar, iniciamos o balanceamento de cada semi-reação como se ela ocorresse em meio ácido. As semi-reações balanceadas resultantes são:

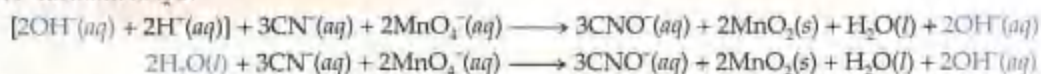
$$CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CNO^-(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$$
$$3e^- + 4H^+(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$

Em terceiro lugar, multiplicamos a equação de cima por 3 e a de baixo por 2 para equiparar os elétrons perdidos e ganhos nas duas semi-reações:

$$6OH^-(aq) + 3CN^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 3H_2O(l) + 6e^-$$
$$6e^- + 4H_2O(l) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

$$6OH^-(aq) + 3CN^-(aq) + 4H_2O(l) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 3H_2O(l) + 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

Em quarto lugar, as semi-reações são somadas e simplificadas para fornecer:

$$2H^+(aq) + 3CN^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 2MnO_2(s) + H_2O(l)$$

Em quinto lugar, como H^+ não existe em uma concentração apreciável em meio básico, o removemos da equação adicionando uma quantidade apropriada de OH^- em ambos os lados da equação para neutralizar os dois H^+. Os dois OH^- e os dois H^+ formam $2H_2O$:

$$[2OH^-(aq) + 2H^+(aq)] + 3CN^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2OH^-(aq)$$
$$2H_2O(l) + 3CN^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2OH^-(aq)$$

A reação pode ser simplificada porque existe H_2O em ambos os lados da equação. A equação simplificada é:

$$H_2O(l) + 3CN^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3CNO^-(aq) + 2MnO_2(s) + 2OH^-(aq)$$

Conferência: o resultado é conferido contando os átomos e cargas: há 3 C, 3 N, 2 H, 9 O e 2 Mn, e a carga 5– em ambos os lados da equação.

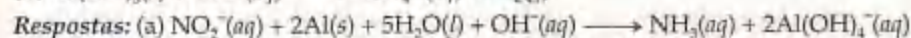
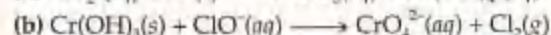
PRATIQUE

Complete e faça o balanceamento das seguintes equações de oxirredução que ocorrem em meio básico:

(a) $NO_2^-(aq) + Al(s) \longrightarrow NH_3(aq) + Al(OH)_4^-(aq)$

(b) $Cr(OH)_3(s) + ClO^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + Cl_2(g)$

Respostas: (a) $NO_2^-(aq) + 2Al(s) + 5H_2O(l) + OH^-(aq) \longrightarrow NH_3(aq) + 2Al(OH)_4^-(aq)$

(b) $2Cr(OH)_3(s) + 6ClO^-(aq) \longrightarrow 2CrO_4^{2-}(aq) + 3Cl_2(g) + 2OH^-(aq) + 2H_2O(l)$

20.3 Células voltaicas

A energia liberada em uma reação redox espontânea pode ser usada para realizar trabalho elétrico. Essa tarefa é efetuada por uma **célula voltaica** (ou **galvânica**), dispositivo no qual a transferência de elétrons ocorre pelo caminho externo em vez de diretamente entre os reagentes.

Uma reação espontânea dessa ocorre quando uma tira de zinco é colocada em contato com uma solução contendo Cu^{2+}. À medida que a reação prossegue, a cor azul dos íons $Cu^{2+}(aq)$ desaparece e o cobre metálico deposita-se no zinco. Ao mesmo tempo, o zinco começa a se dissolver. Essas transformações são mostradas na Figura 20.3 e resumidas pela Equação 20.7:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad [20.7]$$

A Figura 20.4 mostra uma célula voltaica que usa a reação redox entre Zn e Cu^{2+} dada na Equação 20.7. Apesar de a montagem mostrada na Figura 20.4 ser mais complexa que a da Figura 20.3, a reação é a mesma em ambos os casos. A diferença significativa entre as duas montagens é que Zn metálico e $Cu^{2+}(aq)$ não estão diretamente em contato na célula voltaica. Em vez disso, Zn metálico é colocado em contato com $Zn^{2+}(aq)$ em um compartimento da pilha, bem como Cu metálico é colocado em contato com $Cu^{2+}(aq)$ em outro compartimento. Em conseqüência, a redução de Cu^{2+} pode ocorrer apenas pelo fluxo de elétrons por um circuito externo, ou seja, o fio que conecta as fitas de Zn e Cu.

Os dois metais sólidos conectados por um circuito externo são chamados *eletrodos*. Por definição, o eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado **anodo**; o eletrodo onde ocorre a redução é chamado **catodo**.[2] Cada um dos dois

2 Para ajudar a lembrar essas definições, observe que tanto *anodo* quanto *oxidação* começam com vogal; tanto *catodo* quanto *redução* começam com consoante.

(a)

(b)

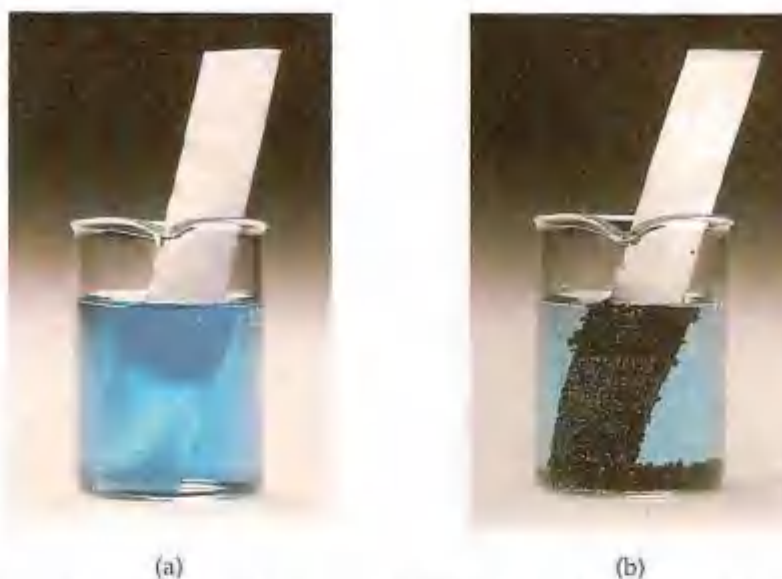



Figura 20.3 (a) Uma lâmina de zinco é colocada em uma solução de sulfato de cobre(II). (b) Os elétrons são transferidos do zinco para o íon Cu^{2+}, formando íons Zn^{2+} e Cu(*s*). À medida que a reação prossegue, o zinco se dissolve, a cor azul de $Cu^{2+}(aq)$ descolore e o cobre metálico (o material escuro na lâmina de zinco e no fundo do béquer) deposita-se.

compartimentos da célula voltaica é chamado *semicélula*. Uma semicélula é o local da semi-reação de oxidação e a outra é o local da semi-reação de redução. No presente exemplo Zn é oxidado e Cu^{2+}, reduzido:

$$\text{Anodo (semi-reação de oxidação)} \qquad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

$$\text{Catodo (semi-reação de redução)} \qquad Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Os elétrons tornam-se disponíveis à medida que o zinco metálico é oxidado no anodo. Eles fluem pelo circuito externo do catodo, onde eles são consumidos à proporção que Cu^{2+} (*aq*) é reduzido. Como Zn(*s*) é oxidado na célula, o eletrodo de zinco perde massa e a concentração da solução de Zn^{2+} aumenta conforme a pilha funciona. De forma semelhante, o eletrodo de Cu ganha massa, tornando a solução de Cu^{2+} menos concentrada à medida que Cu^{2+} é reduzido a Cu(*s*).

Figura 20.4 Uma célula voltaica baseada na Equação 20.7. O compartimento da esquerda contém 1 mol/L de $CuSO_4$ e um eletrodo de cobre. O compartimento da direita contém 1 mol/L de $ZnSO_4$ de um eletrodo de zinco. As soluções estão conectadas por um disco de vidro poroso, que permite o contato das duas soluções. Os eletrodos metálicos estão conectados por um voltímetro, que lê o potencial da célula, 1,10 V.

Para uma célula voltaica funcionar, as soluções nas duas semicélulas devem permanecer eletricamente neutras. Devido a Zn ser oxidado no compartimento do anodo, os íons Zn^{2+} entram na solução. Portanto, deve existir algum meio de os íons positivos migrarem para fora do compartimento do anodo ou para os íons negativos migrarem para dentro, a fim de se manter a solução eletricamente neutra. Igualmente, a redução de Cu^{2+} no catodo remove carga positiva da solução, deixando um excesso de carga negativa na semicélula. Assim, os íons positivos devem migrar para dentro do compartimento ou os íons negativos devem migrar para fora.

Na Figura 20.4, um disco de vidro poroso separando os dois compartimentos permite uma migração de íons que mantém a neutralidade elétrica das soluções. Na Figura 20.5, uma *ponte salina* serve a esse propósito. Uma ponte salina consiste em um tubo em forma de U que contém uma solução de eletrólito, como $NaNO_3(aq)$, cujos íons não reagem com outros íons na célula ou com os materiais dos eletrodos. O eletrólito geralmente é incorporado em um gel para que sua solução não escorra quando o tubo em U for invertido. Conforme a oxidação e a redução ocorrem nos eletrodos, os íons da ponte salina migram para neutralizar a carga nos compartimentos da célula.

Qualquer que seja o meio usado para permitir que os íons migrem entre as semicélulas, *os ânions sempre migram no sentido do anodo e os cátions no sentido do catodo*. Não ocorrerá nenhum fluxo mensurável de elétrons entre os eletrodos a

Figura 20.5 Célula voltaica que usa uma ponte salina para completar o circuito elétrico.

menos que um meio seja fornecido para os íons migrarem pela solução de um compartimento para outro, conseqüentemente completando o circuito.

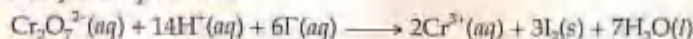
A Figura 20.6 resume as relações entre o anodo, o catodo, o processo químico que ocorre em uma célula voltaica, o sentido de migração de íons em solução e o movimento de elétrons entre os eletrodos no circuito externo. Observe em particular que *em qualquer célula voltaica os eletrodos fluem do anodo pelo circuito externo para o catodo*. Uma vez que os elétrons carregados negativamente fluem do anodo para o catodo, o anodo em uma célula voltaica é rotulado com um sinal negativo e o catodo com um sinal positivo; podemos visualizar os elétrons sendo atraídos do anodo negativo para o catodo positivo por um circuito externo.[3]

Figura 20.6 Resumo da terminologia usada para descrever as células voltaicas. A oxidação ocorre no anodo; a redução ocorre no catodo. Os elétrons fluem espontaneamente do anodo negativo para o catodo positivo. O circuito elétrico é completado pelo movimento de íons na solução. Os ânions movimentam-se no sentido do anodo, enquanto os cátions movimentam-se no sentido do catodo. Os compartimentos da célula podem ser separados por uma barreira de vidro poroso (como na Figura 20.4) ou por uma ponte salina (como na Figura 20.5).

3 Apesar de o anodo e do catodo serem rotulados com os sinais – e + respectivamente, você não deve interpretar os rótulos como cargas nos eletrodos. Os rótulos simplesmente nos dizem o eletrodo no qual os elétrons são liberados para o circuito externo (o anodo) e recebidos do circuito externo (o catodo). As cargas reais nos eletrodos são praticamente zero.

COMO FAZER 20.4

A seguinte reação de oxirredução é espontânea:

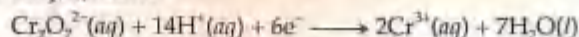
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6I^-(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3I_2(s) + 7H_2O(l)$$

Uma solução contendo $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 é derramada em um béquer e uma solução de KI é derramada em outro béquer. Uma ponte salina é usada para unir os béqueres. Um condutor metálico que não reagirá com nenhuma das soluções (como uma lâmina de platina) é suspenso em cada solução; os dois condutores são conectados com fios por meio de um voltímetro ou algum outro dispositivo que detecte corrente elétrica. A célula voltaica resultante gera corrente elétrica. Indique a reação que ocorre no anodo, a reação do catodo, o sentido das migrações do elétron e do íon e os sinais dos eletrodos.

Solução

Análise: dadas a equação para uma reação espontânea e uma descrição de como a célula é construída, pede-se escrever as semi-reações que ocorrem no anodo e no catodo, bem como os sentidos dos movimentos do elétron e do íon e os sinais assinalados para os eletrodos.

Planejamento: o primeiro passo é dividir a equação química em duas semi-reações de tal forma que possamos identificar os processos de oxidação e redução. Depois usamos as definições de anodo e catodo e a outra terminologia resumida na Figura 20.5.

Resolução: em uma semi-reação, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ é convertido em $Cr^{3+}(aq)$. Começando com esses íons e, em seguida, completando e balanceando a semi-reação, temos:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$

Na outra semi-reação, $I^-(aq)$ é convertido em $I_2(s)$:

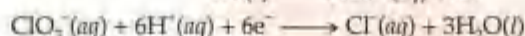
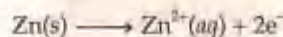
$$6I^-(aq) \longrightarrow 3I_2(s) + 6e^-$$

Agora podemos usar o resumo da Figura 20.6 para nos ajudar a descrever a célula voltaica. A primeira semi-reação é o processo de redução (elétrons mostrados no lado do reagente da equação). Por definição, esse processo ocorre no catodo. A segunda semi-reação é a oxidação (elétrons mostrados no lado do produto da reação), que ocorre no anodo. Os íons I^- são fonte de elétrons; os íons $Cr_2O_7^{2-}$ os recebem. Conseqüentemente, os elétrons fluem pelo circuito externo a partir do eletrodo imerso na solução de KI (o anodo) para o eletrodo imerso na solução de $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (o catodo). Os eletrodos por si só não reagem de forma nenhuma; eles simplesmente fornecem um meio de transferência de elétrons da ou para as soluções. Os cátions movimentam-se pelas soluções no sentido do catodo, e os ânions movem-se no sentido do anodo. O anodo (de onde os elétrons se movimentam) é o eletrodo negativo, e o catodo (para onde os elétrons se movimentam) é o eletrodo positivo.

PRATIQUE

As duas semi-reações em uma célula voltaica são:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

$$ClO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 3H_2O(l)$$

(a) Indique qual reação ocorre no anodo e qual ocorre no catodo. **(b)** Qual eletrodo é consumido na reação da célula? **(c)** Qual é o eletrodo positivo?

Respostas: **(a)** A primeira reação ocorre no anodo, a segunda, no catodo. **(b)** O anodo (Zn) é consumido na reação da célula. **(c)** O catodo é positivo.

Visão molecular dos processos do eletrodo

Para entender melhor a relação entre as células voltaicas e as reações redox espontâneas, vamos olhar o que acontece no nível atômico ou molecular. Os processos reais envolvidos na transferência de elétrons são bastante complexos; todavia, podemos aprender muito mais examinando esses processos de maneira simplificada.

Vamos primeiro considerar a reação redox espontânea entre Zn(*s*) e $Cu^{2+}(aq)$, ilustrado na Figura 20.3. Durante a reação Zn(*s*) é oxidado a $Zn^{2+}(aq)$ e $Cu^{2+}(aq)$ é reduzido a Cu(*s*). A Figura 20.7 mostra um diagrama esquemático de como esses processos ocorrem no nível atômico. Podemos visualizar um íon Cu^{2+} entrando em contato com a lâmina de Zn metálico, como na Figura 20.7(a). Dois elétrons são transferidos diretamente de um átomo de Zn para o íon Cu^{2+}, levando a um íon Zn^{2+} e a um átomo de Cu. O íon Zn^{2+} migra da solução aquosa enquanto o átomo de Cu permanece depositado na lâmina metálica (Figura 20.7(b)). À medida que a reação prossegue, produzimos mais e mais Cu(*s*) e exaurimos $Cu^{2+}(aq)$, como vimos na Figura 20.3(b).

A célula voltaica na Figura 20.5 também é baseada na oxidação de Zn(*s*) e na redução de $Cu^{2+}(aq)$. Entretanto, nesse caso os elétrons não são transferidos diretamente entre as espécies reagentes. A Figura 20.8 mostra qualitativamente o que acontece em cada um dos eletrodos da célula. Na superfície do anodo, um átomo de Zn dispende dois elétrons e transforma-se em um íon $Zn^{2+}(aq)$ no compartimento do anodo. Podemos antecipar o movimento

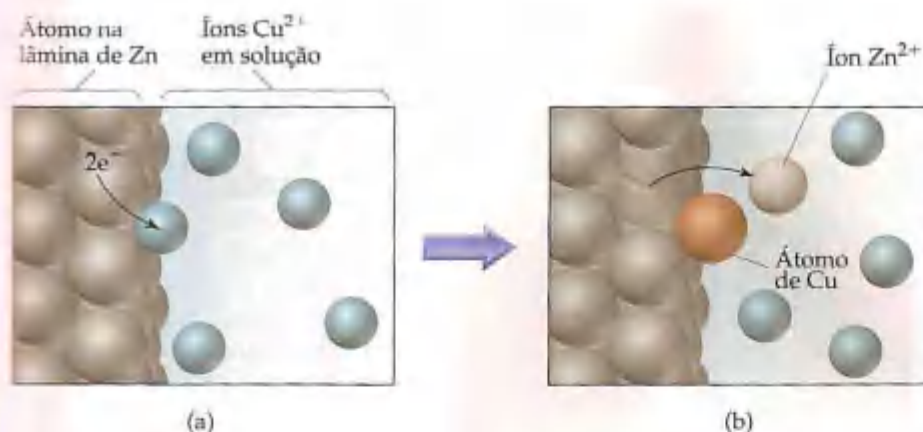



Figura 20.7 Representação da reação entre Zn(*s*) e Cu^{2+}(*aq*) ao nível atômico. As moléculas de água e os ânions na solução não são mostrados. (a) Um íon Cu^{2+} entra em contato com a superfície da lâmina de Zn e ganha dois elétrons de um átomo de Zn; o íon Cu^{2+} é reduzido, e o átomo de Zn é oxidado. (b) O íon Zn^{2+} resultante entra na solução, e o átomo de Cu permanece depositado na lâmina.

dos dois elétrons do anodo pelo fio, para o catodo. Na superfície do catodo, os dois elétrons reduzem um íon Cu^{2+} a um átomo de Cu, que é depositado no catodo. Como observamos anteriormente, o fluxo de elétrons do anodo para o catodo é possível apenas se os íons forem transferidos por ponte salina para manter o balanço da carga total para cada um dos dois compartimentos.

A reação redox entre Zn e Cu^{2+} é espontânea independentemente de eles reagirem de maneira direta ou em compartimentos separados de uma célula voltaica. Em cada caso a reação total é a mesma — apenas o caminho pelo qual os elétrons são transferidos do átomo de Zn para um íon Cu^{2+} é diferente. Na Seção 20.4 examinaremos *por que* essa reação é espontânea.

20.4 Fem de pilhas

Por que os elétrons são transferidos espontaneamente de um átomo de Zn para um íon de Cu^{2+}, diretamente como na reação da Figura 20.3, ou por um circuito externo como na célula voltaica da Figura 20.5? Nesta seção examinaremos a 'força diretora' que empurra os elétrons pelo circuito externo em uma célula voltaica.

Os processos químicos que constituem qualquer célula voltaica são espontâneos da maneira pela qual descrevemos processos espontâneos no Capítulo 19. De forma simples, podemos comparar o fluxo de elétrons provocado por uma célula voltaica ao fluxo de água em uma queda d'água (Figura 20.9). A água flui espontaneamente sobre uma queda d'água por causa da diferença na energia potencial entre o topo da queda e o rio abaixo. (Seção 5.1) Igualmente, os elétrons fluem do anodo de uma célula voltaica para o catodo devido à diferença na energia potencial. A energia potencial dos elétrons é mais alta no anodo que no catodo, e eles fluem espontaneamente por um circuito externo do anodo para o catodo.

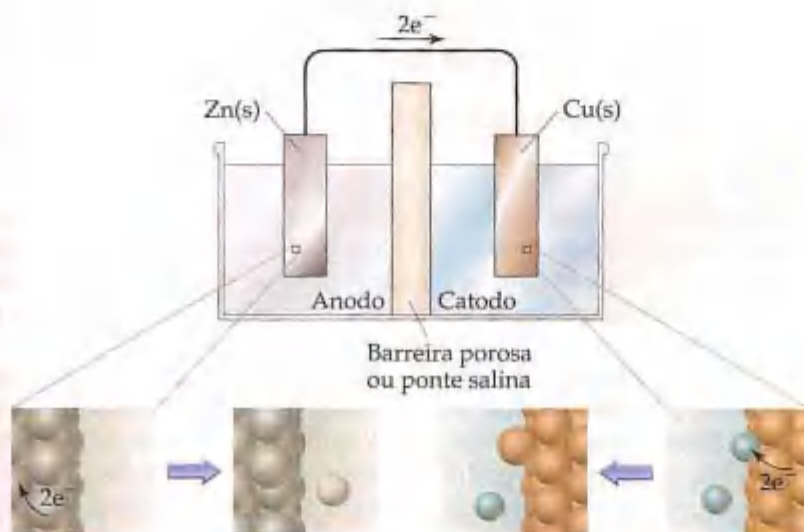



Figura 20.8 Representação da célula voltaica na Figura 20.5 no nível atômico. No anodo um átomo de Zn perde dois elétrons e torna-se um íon Zn^{2+}; o átomo de Zn é oxidado. Os elétrons movem-se por um circuito externo para o catodo. No catodo um íon de Cu^{2+} ganha dois elétrons, formando um átomo de Cu; o íon Cu^{2+} é reduzido. Os íons migram pela barreira porosa para manter o balanço de cargas entre os compartimentos.

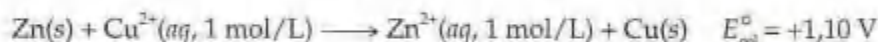
Figura 20.9 O fluxo de elétrons do anodo para o catodo em uma célula voltaica pode ser comparado ao fluxo de água em uma queda d'água. A água flui em uma queda d'água porque sua energia potencial é mais baixa na base da queda que no topo. Analogamente, se existir conexão elétrica entre o anodo e o catodo de uma célula voltaica, os elétrons fluem do anodo para o catodo para baixar sua energia potencial.

A diferença na energia potencial por carga elétrica (*diferença de potencial*) entre dois eletrodos é medida em unidades de volts. Um volt (V) é a diferença potencial necessária para fornecer 1 J de energia para uma carga de 1 coulomb (C).

$$1\ V = 1\frac{J}{C}$$

A diferença de potencial entre dois eletrodos em uma célula voltaica fornece a força diretora que empurra os elétrons por um circuito externo. Conseqüentemente, chamamos essa diferença de potencial de **força eletromotriz** ('provoca o movimento do elétron') ou **fem**. A fem de uma pilha, denominada E_{cel}, é também chamada **potencial da célula**. Como E_{cel} é medido em volts, geralmente nos referimos a ele como *voltagem da célula*. Para qualquer reação de célula que prossegue espontaneamente, como a da célula voltaica, o potencial da célula será *positivo*.

A fem de uma célula voltaica em particular depende das reações específicas que ocorrem no catodo e no anodo, das concentrações dos reagentes e produtos e da temperatura, que suporemos ser 25 °C. Nesta seção focaremos as células que funcionam a 25 °C sob *condições-padrão*. Lembre-se da Seção 19.5 que as condições-padrão incluem concentrações de 1 mol/L para os reagentes e produtos na solução e 1 atm de pressão para os que são gases (Tabela 19.3). Sob condições-padrão a fem é chamada **fem-padrão** ou **potencial-padrão da célula**, sendo representado por E°_{cel}. Para a célula voltaica Zn–Cu da Figura 20.5, por exemplo, o potencial da célula a 25 °C é 1,10 V.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq, 1\ mol/L) \longrightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ mol/L) + Cu(s) \quad E^{\circ}_{cel} = +1{,}10\ V$$

Lembre-se de que o índice superior ° indica condições de estado-padrão. (Seção 5.7)

Potenciais-padrão de redução (semicélula)

A fem ou potencial da pilha de uma célula voltaica depende das semicélulas, em particular do catodo e do anodo, envolvidas. Poderíamos, em princípio, tabelar os potenciais-padrão da célula para todas as combinações possíveis de catodo/anodo. Entretanto, não é necessário ocupar-se com esse trabalho árduo. Em vez disso, podemos atribuir um potencial-padrão para cada semicélula individual e, depois, usar esses potenciais de semicélulas para determinar E°_{cel}.

ANIMAÇÕES
Potencial-padrão de redução, Células voltaicas II: a célula de zinco–hidrogênio

O potencial da célula é a diferença entre dois potenciais de eletrodo, um associado ao catodo e o outro ao anodo. Por convenção, o potencial associado a cada eletrodo é escolhido como o potencial para a redução que ocorre naquele eletrodo. Dessa forma, os potenciais-padrão do eletrodo são tabelados para as reações de redução; eles são os **potenciais-padrão de redução**, denominados E°_{red}.

O potencial da célula, E°_{cel} é dado pelo potencial-padrão de redução da reação do catodo, E°_{red} (catodo), *menos* o potencial-padrão de redução da reação do anodo, E°_{red} (anodo):

$$E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{red}\text{ (catodo)} - E^{\circ}_{red}\text{ (anodo)} \qquad [20.8]$$

Abordaremos a Equação 20.8 em mais detalhes em breve.

Como toda célula voltaica envolve duas semicélulas, não é possível medir o potencial-padrão de redução de uma semi-reação diretamente. Entretanto, se atribuirmos um potencial-padrão de redução para determinada semi-reação de referência, podemos então determinar os potenciais-padrão de redução de outras semi-reações em relação àquela referência. A semi-reação de referência é a redução de $H^+(aq)$ a $H_2(g)$ sob condições-padrão, ao qual é atribuído um potencial-padrão de redução de exatamente 0 V.

$$2H^+(aq, 1\text{ mol/L}) + 2e^- \longrightarrow H_2(g, 1\text{ atm}) \qquad E^{\circ}_{red} = 0\text{ V} \qquad [20.9]$$

Um eletrodo desenvolvido para produzir essa semi-reação é chamado **eletrodo-padrão de hidrogênio** (EPH). Um EPH consiste em um fio de platina conectado a um pedaço de lâmina de platina coberto com platina finamente dividida que serve como uma superfície inerte para a reação. O eletrodo é encapsulado em um tubo de vidro de tal forma que o gás hidrogênio sob condições-padrão (1 atm) possa ser borbulhado sobre a platina e a solução contendo $H^+(aq)$ sob condições-padrão (1 mol/L) (Figura 20.10).

A Figura 20.11 mostra uma célula voltaica usando EPH e um eletrodo-padrão de Zn^{2+}/Zn. A reação espontânea é a mostrada na Figura 20.1, ou seja, a oxidação de Zn e a redução de H^+.

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Observe que o eletrodo de Zn^{2+}/Zn é o anodo e o EPH é o catodo, e que a voltagem da célula é +0,76 V. Usando o potencial-padrão de redução de H^+ ($E^{\circ}_{red} = 0$) e a Equação 20.8, podemos determinar o potencial-padrão de redução para a semi-reação Zn^{2+}/Zn:

$$E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{red}\text{(catodo)} - E^{\circ}_{red}\text{(anodo)}$$

$$+0{,}76\text{ V} = 0\text{ V} - E^{\circ}_{red}\text{(anodo)}$$

$$E^{\circ}_{red}\text{(anodo)} = -0{,}76\text{ V}$$

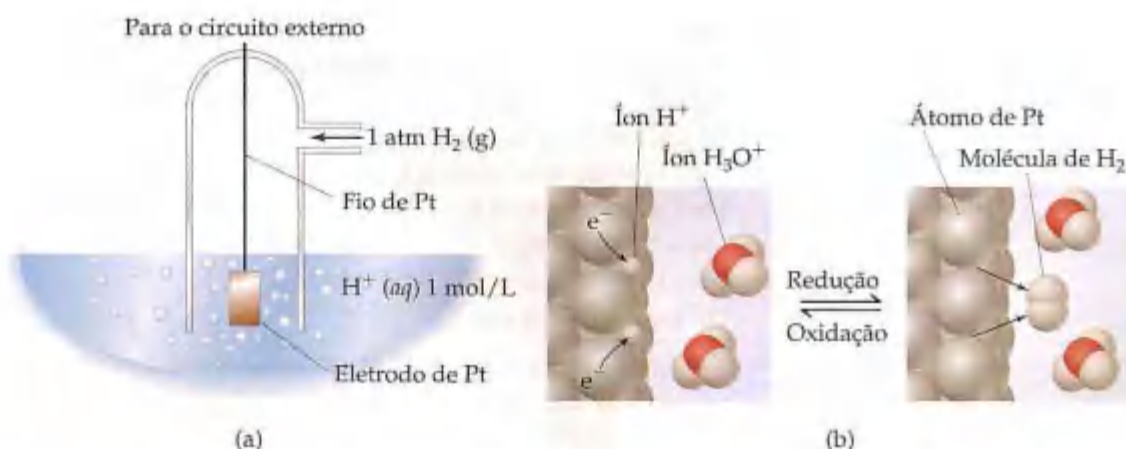
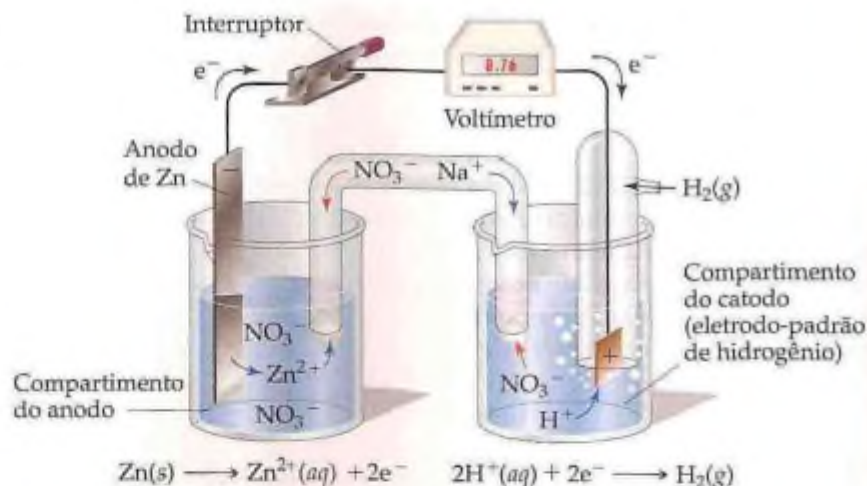



Figura 20.10 O eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) é usado como eletrodo de referência. (a) Um EPH consiste em um eletrodo com Pt finamente dividido em contato com $H_2(g)$ a 1 atm de pressão e solução ácida com $[H^+] = 1$ mol/L. (b) Representação molecular dos processos que ocorrem em EPH. Quando EPH é o catodo de uma célula, cada um dos dois íons H^+ recebe um elétron do eletrodo de Pt e são reduzidos a átomos de H. Os átomos de H se ligam para formar H_2. Quando EPH é o anodo de uma célula, o processo inverso ocorre: uma molécula de H_2 na superfície do eletrodo impede dois elétrons e é oxidada a H^+. Os íons H^+ em solução são hidratados. (Seção 16.2)

Figura 20.11 Célula voltaica usando um eletrodo padrão de hidrogênio.

Portanto, um potencial-padrão de redução de –0,76 V pode ser atribuído à redução de Zn^{2+} a Zn.

$$Zn^{2+}(aq, 1\ mol/L) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0{,}76\ V$$

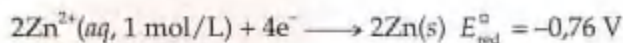
Escrevemos a reação como uma redução mesmo ela 'acontecendo ao inverso', como uma oxidação, na célula da Figura 20.11. *Quando atribuímos um potencial a uma semi-reação, escrevemos a reação como uma redução.*

Os potenciais-padrão de redução para outras semi-reações podem ser estabelecidos a partir de outros potenciais de células de maneira semelhante àquela usada para a semi-reação Zn^{2+}/Zn. A Tabela 20.1 relaciona alguns potenciais-padrão de redução; uma lista mais completa é encontrada no Apêndice E. Esses potenciais-padrão de redução, geralmente chamados *potenciais de semi-reação,* podem ser combinados para calcular as fems de grande variedade de células voltaicas.

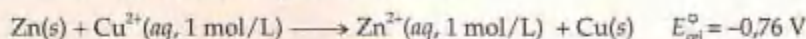
TABELA 20.1 Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C

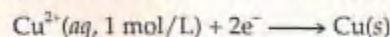
Potencial (V)	Semi-reação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
–0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
–0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
–0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
–0,83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
–1,66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
–2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
–3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Como o potencial elétrico mede a energia potencial por carga elétrica, os potenciais-padrão de redução são propriedades intensivas. Assim, *a variação do coeficiente estequiométrico em uma semi-reação não afeta o valor do potencial-padrão de redução*. Por exemplo, E°_{red} para a redução de 2 mols de Zn^{2+} é o mesmo que aquele para a redução de 1 mol de Zn^{2+}:

$$2Zn^{2+}(aq, 1\ mol/L) + 4e^- \longrightarrow 2Zn(s) \quad E^{\circ}_{red} = -0{,}76\ V$$

COMO FAZER 20.5

Para a célula voltaica $Zn–Cu^{2+}$ mostrada na Figura 20.5, temos:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq, 1\ mol/L) \longrightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ mol/L) + Cu(s) \qquad E^{\circ}_{cel} = -0{,}76\ V$$

Conhecendo o potencial-padrão de redução de Zn^{2+}, –0,76 V, calcule E°_{red} para a redução de Cu^{2+} a Cu.

$$Cu^{2+}(aq, 1\ mol/L) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Solução

Análise: dados E°_{cel} e E°_{red} para Zn^{2+}, pede-se calcular E°_{red} para Cu^{2+}.

Planejamento: na célula voltaica, Zn é oxidado e é, portanto, o anodo. Dessa forma, E°_{red} dado para Zn^{2+} é E°_{red} (anodo). Como o cobre é reduzido, ele é a semi-reação do catodo. Assim, o potencial de redução desconhecido para Cu^{2+} é E°_{red} (catodo). Conhecendo E°_{cel} e E°_{red} (anodo), podemos usar a Equação 20.8 para achar E°_{red} (catodo).

Resolução:

$$E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{red}\ (\text{catodo}) - E^{\circ}_{red}\ (\text{anodo})$$

$$1{,}10\ V = E^{\circ}_{red}\ (\text{catodo}) - (-0{,}76\ V)$$

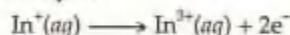
$$E^{\circ}_{red}\ (\text{catodo}) = 1{,}10\ V - 0{,}76\ V = 0{,}34\ V$$

Conferência: esse potencial-padrão de redução está de acordo com o relacionado na Tabela 20.1.

Comentário: o potencial-padrão de redução para Cu^{2+} pode ser representado como $E^{\circ}_{Cu^{2+}} = 0{,}34$ V; o potencial para Zn^{2+} como $E^{\circ}_{Zn^{2+}} = -0{,}76$ V. O índice inferior identifica o íon reduzido na semi-reação de redução.

PRATIQUE

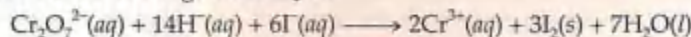
Uma célula voltaica é baseada nas seguintes semi-reações:

$$In^{+}(aq) \longrightarrow In^{3+}(aq) + 2e^-$$
$$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$$

A fem padrão para essa célula é 1,46 V. Usando os dados da Tabela 20.1, calcule E°_{red} para a redução de In^{3+} a In^{+}.

Resposta: –0,40 V

COMO FAZER 20.6

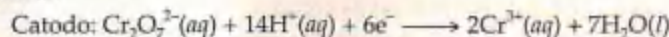
Usando os potenciais-padrão de redução listados na Tabela 20.1, calcule a fem padrão para a célula voltaica descrita em "Como fazer 20.4", que tem base na seguinte reação:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6I^-(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3I_2(s) + 7H_2O(l)$$

Solução

Análise: dada a equação para a reação redox, pede-se usar os dados da Tabela 20.1 para calcular a fem padrão (potencial-padrão) para a célula voltaica associada.

Planejamento: o primeiro passo é identificar as semi-reações que ocorrem no catodo e no anodo, as quais fizemos em "Como fazer 20.4". Depois podemos usar os dados da Tabela 20.1 e a Equação 20.8 para calcular a fem padrão.

Resolução: as semi-reações são:

$$\text{Catodo: } Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$
$$\text{Anodo: } 6I^-(aq) \longrightarrow 3I_2(s) + 6e^-$$

De acordo com a Tabela 20.1, o potencial-padrão de redução para a redução de $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} é 1,33 V; o potencial-padrão de redução para a redução de I_2 a I^- (o inverso da semi-reação de oxidação) é +0,54 V. Usamos esses dados na Equação 20.8.

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{red}(\text{catodo}) - E^\circ_{red}(\text{anodo}) = 1{,}33\ \text{V} - 0{,}54\ \text{V} = 0{,}79\ \text{V}$$

Apesar de a semi-reação do iodeto no anodo ter de ser multiplicada por três para se obter uma equação balanceada para a reação, o valor de E°_{cel} não é multiplicado por três. Como observamos, o potencial-padrão de redução é uma propriedade intensiva, logo ele é independente dos coeficientes estequiométricos específicos.

Conferência: o potencial da célula, 0,79 V, é um número positivo. Como observado anteriormente, uma célula voltaica deve ter fem positiva para que ela funcione.

PRATIQUE

Usando os dados na Tabela 20.1, calcule a fem para uma célula que emprega a seguinte reação total da célula:

$$2Al(s) + 3I_2(s) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6I^-(aq)$$

Resposta: +2,20 V

Agora estamos em posição de abordar a Equação 20.8 mais detalhadamente. Para cada uma das semicélulas, o potencial-padrão de redução fornece uma medida da força diretora para a reação ocorrer: *quanto mais positivo o valor de E°_{red} maior a força diretora para a redução.* Em qualquer célula voltaica, a reação no catodo tem um valor mais positivo de E°_{red} que a reação no anodo. Em síntese, a maior força diretora da semi-reação do catodo é usada para forçar a reação do anodo ocorrer 'no inverso', como uma oxidação.

A Equação 20.8 nos mostra que o potencial da célula, E°_{cel}, é a diferença entre o potencial-padrão de redução da semi-reação do catodo, E°_{red} (catodo), e que a semi-reação do anodo, E°_{red} (anodo). Podemos interpretar E°_{cel} como a 'força diretora líquida' que empurra os elétrons pelo circuito externo. A Equação 20.8 é ilustrada graficamente na Figura 20.12, onde os potenciais-padrão de redução são mostrados em escala, com os valores de mais positivos mais altos na escala (como na Tabela 20.1). Em qualquer célula voltaica, a semi-reação do catodo é a mais alta na escala, e a diferença entre os dois potenciais-padrão de redução é o potencial da célula. A Figura 20.13 mostra os valores específicos de E°_{red} para a célula voltaica Zn–Cu na Figura 20.5.

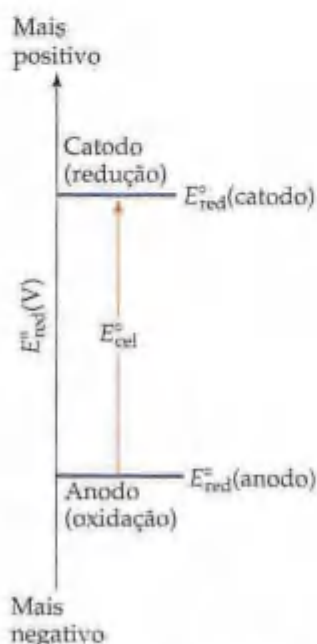



Figura 20.12 O potencial-padrão da célula de uma célula voltaica mede a diferença nos potenciais-padrão de redução das reações do catodo e do anodo: $E^\circ_{cel} = E^\circ_{red}$ (catodo) – E°_{red} (anodo). Em uma célula voltaica, a reação do catodo é sempre a que tem o valor de E°_{red} mais positivo (ou menos negativo).

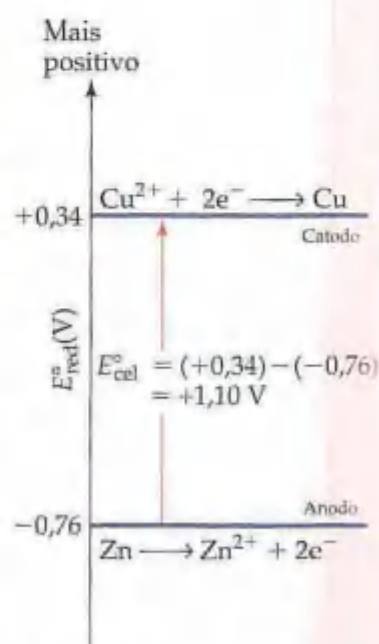
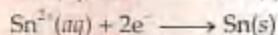
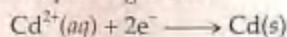



Figura 20.13 Os potenciais das semi-reações para a célula voltaica na Figura 20.5, esboçados no estilo da Figura 20.12.

COMO FAZER 20.7

Uma célula voltaica é baseada nas duas semi-reações seguintes:

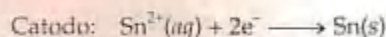
$$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$$
$$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$$

Usando os dados do Apêndice E, determine **(a)** as semi-reações que ocorrem no catodo e no anodo, e **(b)** o potencial-padrão da célula.

Solução

Análise: consultamos E°_{red} para as duas semi-reações e usamos esses valores para determinar o catodo e o anodo da célula, bem como para calcular seus potenciais-padrão de célula, E°_{cel}.

Planejamento: o catodo terá a redução com o valor de E°_{red} mais positivo. O anodo terá a reação com o valor de E°_{red} menos positivo. Para escrever a semi-reação do anodo, invertemos a semi-reação escrita para a redução.

Resolução: (a) De acordo com o Apêndice E, E°_{red} (Cd^{2+}/Cd) = –0,403 V e E°_{red} (Sn^{2+}/Sn) = –0,136 V. O potencial-padrão de redução para Sn^{2+} é mais positivo (menos negativo) que o potencial para Cd^{2+}; com isso, a redução de Sn^{2+} é a reação que ocorre no catodo.

$$\text{Catodo:} \quad Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$$

A reação do anodo, conseqüentemente, é a perda de elétrons por Cd.

$$\text{Anodo:} \quad Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + 2e^-$$

(b) O potencial da célula é dado pela Equação 20.8.

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{red}(\text{catodo}) - E^\circ_{red}(\text{anodo}) = (-0{,}136\text{ V}) - (-0{,}403\text{ V}) = 0{,}267\text{ V}$$

Observe que não é importante que os valores de E°_{red} de ambas as semi-reações sejam negativos; os valores negativos simplesmente indicam como essas reduções se comparam à reação de referência, a redução de $H^+(aq)$.

Conferência: o potencial da pilha é positivo, como deve ser no caso de uma célula voltaica.

PRATIQUE

Uma célula voltaica é baseada em uma semicélula Co^{2+}/Co e em uma semicélula AgCl/Ag. **(a)** Qual a reação que ocorre no anodo? **(b)** Qual é o potencial-padrão da célula?

Respostas: **(a)** $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$; **(b)** +0,499 V

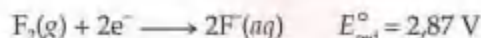
Agentes oxidantes e redutores

Temos usado até aqui a tabela de potenciais-padrão de redução para examinar as células voltaicas. Podemos também usar os valores de E°_{red} para entender a química das reações aquosas. Lembre-se, por exemplo, da reação entre Zn(*s*) e $Cu^{2+}(aq)$ mostrada na Figura 20.3.

$$Zn(s) + Cu_2^+(aq) \longrightarrow Zn_2^+(aq) + Cu(s)$$

O zinco metálico é oxidado e $Cu^{2+}(aq)$ é reduzido nessa reação. Entretanto, essas substâncias estão diretamente em contato, logo não estamos produzindo trabalho elétrico utilizável; o contato direto basicamente 'fecha o circuito' da célula. Todavia, a força diretora para a reação é a mesma que a de uma célula voltaica, como na Figura 20.5. Como o valor de E°_{red} para a redução de Cu^{2+} (0,34 V) é mais positivo que o valor de E°_{red} para a redução de Zn^{2+} (–0,76 V), a redução de $Cu^{2+}(aq)$ por Zn(*s*) é um processo espontâneo.

Podemos generalizar a relação entre o valor de E°_{red} e a espontaneidade de reações redox: *quanto mais positivo o valor de E°_{red} para uma semi-reação, maior a tendência para o reagente da semi-reação ser reduzido e, em conseqüência, de oxidar a outra espécie.* Na Tabela 20.1, por exemplo, F_2 é a espécie mais facilmente reduzida, de forma que é o agente oxidante mais forte entre os listados.

$$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq) \qquad E^\circ_{red} = 2{,}87\text{ V}$$

Entre os agentes oxidantes mais utilizados estão os halogêneos, O_2, e os oxiânions, como MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ e NO_3^-, cujos átomos centrais têm estados de oxidação altos e positivos. De acordo com a Tabela 20.1, todas essas espécies sofrem redução com valores de E°_{red} muito positivos.

O íon lítio (Li^+) é a espécie mais difícil de reduzir e é, por isso, o pior agente oxidante:

$$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s) \qquad E^\circ_{red} = -3{,}05\text{ V}$$

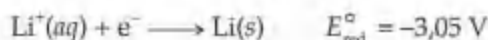
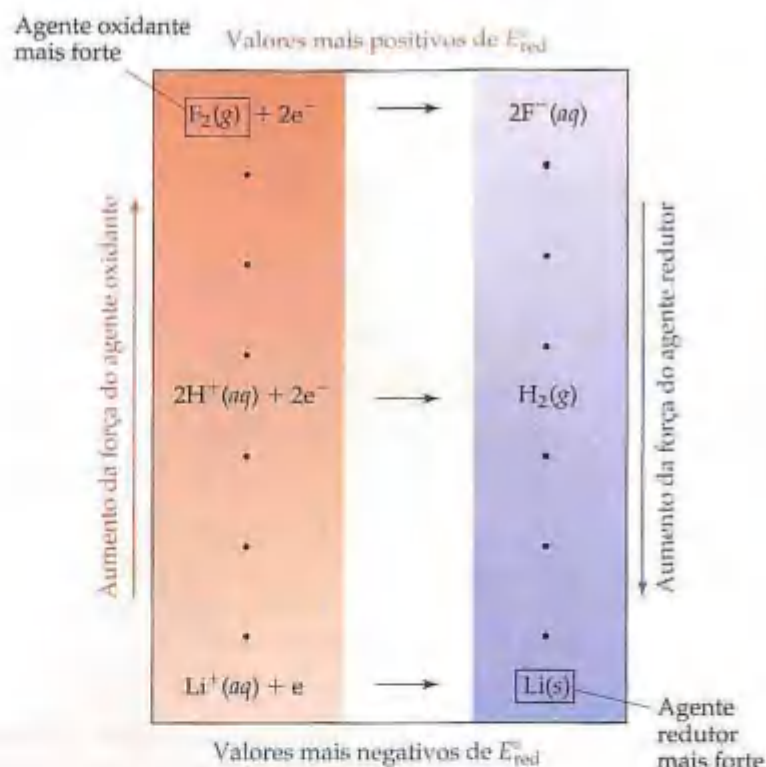



Figura 20.14 Os potenciais-padrão de redução, E°_{red}, listados na Tabela 20.1 estão relacionados às habilidades das substâncias em funcionar como agentes oxidantes ou redutores. As espécies no lado esquerdo das semi-reações podem agir como agentes oxidantes; as do lado direito podem funcionar como agentes redutores. À medida que E°_{red} torna-se mais positivo, a força oxidante das espécies à esquerda aumenta. Conforme E°_{red} torna-se mais negativo, a força redutora das espécies à direita aumenta.

Como Li^+ é muito difícil de reduzir, a reação inversa, a oxidação de $Li(s)$ a $Li^+(aq)$, é uma reação altamente favorável. *A semi-reação com o menor potencial de redução é a mais facilmente invertida como uma oxidação.* Portanto, o lítio metálico tem alta tendência em transferir elétrons para outras espécies. Na água, Li é o agente redutor mais forte entre as substâncias listadas na Tabela 20.1.

Agentes redutores comumente utilizados incluem H_2 e os metais ativos como metais alcalinos e alcalinos terrosos. Outros metais cujos cátions têm valores de E°_{red} negativo — Zn e Fe, por exemplo — são também usados como agentes redutores. As soluções de agentes redutores são difíceis de estocar por períodos longos por causa da presença ubíqua de O_2, um bom agente oxidante. Por exemplo, as soluções reveladoras usadas em fotografia são agentes redutores moderados; elas têm apenas vida limitada na prateleira porque são facilmente oxidadas por O_2 do ar.

A lista dos valores de E°_{red} na Tabela 20.1 ordena a habilidade das substâncias em atuar como agentes oxidantes ou agentes redutores e está resumida na Figura 20.14. As substâncias que reduzem mais facilmente (agentes oxidantes fortes) são os reagentes no canto superior à esquerda da tabela. Seus produtos, no canto superior à direita, são oxidados com dificuldade (agentes redutores fracos). As substâncias no canto inferior à esquerda da tabela são reduzidas com dificuldade, mas seus produtos são facilmente oxidados. Essa relação inversa entre as forças oxidante e redutora é similar à relação inversa entre as forças de ácidos e bases conjugados (Figura 16.4).

Para ajudá-lo a lembrar as relações entre as forças dos agentes oxidantes e redutores, lembre-se da reação muito exotérmica entre o sódio metálico e o gás cloro para formar cloreto de sódio (Figura 8.2). Nessa reação, $Cl_2(g)$ é reduzido (ele serve como agente oxidante forte) e $Na(s)$ é oxidado (ele serve como agente redutor forte). Os produtos dessa reação — os íons Na^+ e Cl^- — são agentes oxidante e redutor muito fracos, respectivamente.

COMO FAZER 20.8

Usando a Tabela 20.1, coloque os seguintes íons em ordem crescente de força como agentes oxidantes: $NO_3^-(aq)$, $Ag^+(aq)$, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$.

Solução

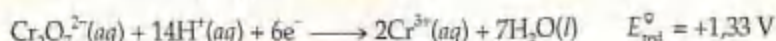
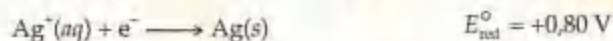
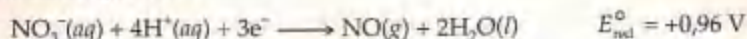
Análise: dados vários íons, pede-se colocá-los em ordem de suas habilidades em atuar como agentes oxidantes.

Planejamento: quanto mais facilmente um íon é reduzido (quanto mais positivo o valor de E°_{red}), mais forte ele é como agente oxidante.

Resolução: a partir da Tabela 20.1, temos:

$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +0{,}96\ V$$

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ_{red} = +0{,}80\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +1{,}33\ V$$

Como o potencial-padrão de redução de $Cr_2O_7^{2-}$ é o mais positivo, $Cr_2O_7^{2-}$ é o agente oxidante mais forte dos três. A ordem é $Ag^+ < NO_3^- < Cr_2O_7^{2-}$.

PRATIQUE

Usando a Tabela 20.1, coloque as seguintes espécies em ordem do agente redutor mais forte para o mais fraco: $I^-(aq)$, $Fe(s)$, $Al(s)$.

Resposta: $Al(s) > Fe(s) > I^-(aq)$

20.5 Espontaneidade de reações redox

Temos observado que as células voltaicas usam as reações redox que ocorrem espontaneamente. Qualquer reação que pode ocorrer em uma célula voltaica para produzir uma fem positiva deve ser espontânea. Conseqüentemente, é possível decidir se uma reação redox será espontânea usando os potenciais de semicélula para calcular a fem associada a ela.

A abordagem seguinte se referirá às reações redox em geral, não apenas às reações em células voltaicas. Portanto, faremos a Equação 20.8 mais geral escrevendo-a como:

$$E^\circ = E^\circ_{red}\,(\text{processo de redução}) - E^\circ_{red}\,(\text{processo de oxidação}) \qquad [20.10]$$

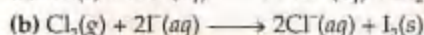
Ao modificar a Equação 20.8, retiramos o índice inferior 'cel' para indicar que o cálculo da fem não se refere necessariamente a uma célula voltaica. Analogamente, generalizamos os potenciais-padrão de redução no lado direito da equação referindo-se aos potenciais padrão para os processos de redução e de oxidação, em vez de catodo e anodo. Podemos agora fazer uma afirmação geral sobre a espontaneidade de uma reação e sua fem associada, E: *Um valor positivo de* E *indica um processo espontâneo, e um valor negativo de* E *indica um processo não espontâneo.* Usaremos E para representar a fem sob condições não-padrão, e E° para indicar a fem padrão.

FILME
A química redox do ferro e do cobre

COMO FAZER 20.9

Usando os potenciais-padrão de redução (Tabela 20.1), determine se as seguintes reações são espontâneas sob condições-padrão:

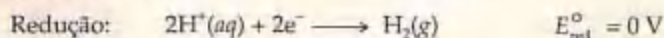
(a) $Cu(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g)$

(b) $Cl_2(g) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s)$

Solução

Análise e Planejamento: para determinar se uma reação redox é espontânea sob condições-padrão, primeiro precisamos escrever suas semi-reações de redução e oxidação. Podemos, em seguida, usar os potenciais-padrão de redução e a Equação 20.10 para calcular a fem padrão, E°, para a reação. Finalmente, o sinal de E°, se for positivo, indica que a reação é espontânea.

Resolução: (a) Nessa reação o Cu é oxidado a Cu^{2+} e o H^+ é reduzido a H_2. As semi-reações correspondentes e os potenciais-padrão de redução associados são:

$$\text{Redução:} \quad 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ_{red} = 0\ V$$

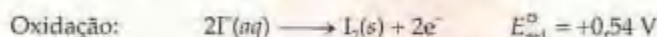
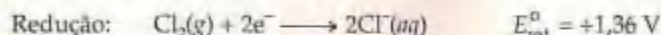
$$\text{Oxidação:} \quad Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E^\circ_{red} = +0{,}34\ V$$

Observe que, para o processo de oxidação, usamos o potencial-padrão de redução da Tabela 20.1 para a redução do Cu^{2+} a Cu. Agora calcularemos E° usando a Equação 20.10.

$$E^\circ = E^\circ_{red}\,(\text{processo de redução}) - E^\circ_{red}\,(\text{processo de oxidação})$$
$$= (0\ V) - (0{,}34\ V) = -0{,}34\ V$$

Como o valor de $E°$ é negativo, a reação não é espontânea no sentido escrito. Dessa forma, o cobre metálico não reage com ácidos. Entretanto, a reação inversa é espontânea: Cu^{2+} pode ser reduzido por H_2.

(b) Seguimos um procedimento análogo àquele do item (a):

$$\text{Redução:} \quad Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ_{red} = +1{,}36 \text{ V}$$

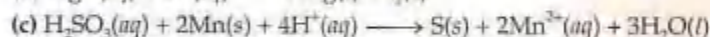
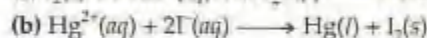
$$\text{Oxidação:} \quad 2I^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2e^- \qquad E^\circ_{red} = +0{,}54 \text{ V}$$

Nesse caso $E° = (1{,}36 \text{ V}) - (0{,}54 \text{ V}) = +0{,}82$ V. Em virtude de o valor de $E°$ ser positivo, essa reação é espontânea e poderia ser usada para construir uma célula voltaica.

PRATIQUE

Usando os potenciais-padrão de redução listados no Apêndice E, determine quais das seguintes reações são espontâneas:

(a) $I_2(s) + 5Cu^{2+}(aq) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2IO_3^-(aq) + 5Cu(s) + 12H^+(aq)$

(b) $Hg^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow Hg(l) + I_2(s)$

(c) $H_2SO_3(aq) + 2Mn(s) + 4H^+(aq) \longrightarrow S(s) + 2Mn^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$

Resposta: as reações (b) e (c) são espontâneas.

Podemos usar os potenciais-padrão de redução para entender a série de atividade dos metais. (Seção 4.4) Lembre-se de que qualquer metal na série de atividade será oxidado pelos íons de qualquer outro metal abaixo dele. Podemos agora identificar a origem dessa regra com base nos potenciais-padrão de redução. A série de atividade, apresentada na Tabela 4.5, consiste em reações de oxidação dos metais, ordenados do agente redutor mais forte no topo para o agente redutor mais fraco na base. (Portanto, a ordem é 'invertida' em relação à da Tabela 20.1.) Por exemplo, o níquel encontra-se abaixo da prata na série de atividades. Portanto, esperamos que o níquel desloque a prata, de acordo com a seguinte reação líquida:

$$Ni(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

Figura 20.15 Michael Faraday (1791–1867) nasceu na Inglaterra. Era filho de um ferreiro pobre. Aos 14 anos, foi empregado como aprendiz de um encadernador de livros que deu a Faraday tempo para ler e assistir às aulas. Em 1812, tornou-se assistente no laboratório de Humphry Davy, no Royal Institute. Ele sucedeu Davy como o mais famoso e influente cientista na Inglaterra, fazendo um número incrível de descobertas importantes, inclusive sua formação das relações quantitativas entre a corrente elétrica e a extensão da reação química nas células eletrolíticas.

Nessa reação Ni é oxidado e Ag^+, reduzido. Conseqüentemente, usando os dados da Tabela 20.1, a fem padrão para a reação é:

$$E° = E^\circ_{red}(Ag^+/Ag) - E^\circ_{red}(Ni^{2+}/Ni)$$
$$= (+0{,}80 \text{ V}) - (-0{,}28 \text{ V}) = +1{,}08 \text{ V}$$

O valor positivo de $E°$ indica que o deslocamento da prata pelo níquel é um processo espontâneo. Lembre-se de que apesar de a semi-reação da prata estar multiplicada por dois, o potencial de redução não está.

Fem e variação de energia livre

A variação na energia livre de Gibbs, ΔG, é uma medida da espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes. (Seção 19.5) Uma vez que a fem, E, de uma reação redox indica se a reação é espontânea, a fem e a variação de energia livre estão descritas pela Equação 20.11.

$$\Delta G = -nFE \qquad [20.11]$$

Nessa equação n é um número positivo sem unidades que representa o número de elétrons transferidos na reação. A constante F é chamada *constante de Faraday*, em homenagem a Michael Faraday (Figura 20.15). A constante de Faraday é a grandeza de carga elétrica em 1 mol de elétrons. Essa grandeza de carga é chamada **faraday** (F).

$$1 \, F = 96.500 \text{ C/mol} = 96.500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

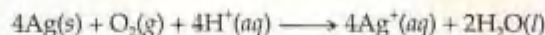
A unidade de ΔG calculada usando a Equação 20.11 é J/mol; como na Equação 19.21, usamos 'por mol' no sentido de 'por mol da reação escrita'. (Seção 19.7)

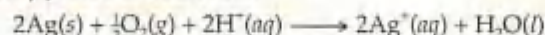
Tanto n quanto F são números positivos. Portanto, um valor positivo de E na Equação 20.11 leva a um valor negativo de ΔG. Lembre-se: *tanto um valor positivo de* E *quanto um negativo de* ΔG *indicam que uma reação é espontânea.* Quando os reagentes e produtos estão todos em seus estados-padrão, a Equação 20.11 pode ser modificada para relacionar $\Delta G°$ e $E°$.

$$\Delta G° = -nFE° \quad [20.12]$$

COMO FAZER 20.10

(a) Use os potenciais-padrão de redução listados na Tabela 20.1 para calcular a variação da energia livre, $\Delta G°$, para a seguinte reação:

$$4Ag(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 4Ag^+(aq) + 2H_2O(l)$$

(b) Suponha que a reação do item (a) fosse escrita como:

$$2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2Ag^+(aq) + H_2O(l)$$

Quais são os valores de $E°$ e $\Delta G°$ quando a reação for escrita dessa maneira?

Solução

Análise: pede-se determinar $\Delta G°$ para a reação redox usando os potenciais-padrão de redução.

Planejamento: usamos os dados da Tabela 20.1 e a Equação 20.10 para determinar $E°$ para a reação e depois usamos $E°$ na Equação 20.12 para calcular $\Delta G°$.

Resolução: (a) Primeiro calculamos $E°$ quebrando a equação em duas semi-reações, como fizemos em "Como fazer 20.9", daí obtendo os valores de $E°_{red}$ a partir da Tabela 20.1 (ou Apêndice E):

Redução: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$ $\quad E°_{red} = +1{,}23$ V

Oxidação: $4Ag(s) \longrightarrow 4Ag^+(aq) + 4e^-$ $\quad E°_{red} = +0{,}80$ V

Mesmo a segunda semi-reação tendo 4Ag, usamos o valor de $E°_{red}$ diretamente da Tabela 20.1 porque a fem é uma propriedade intensiva.

Usando a Equação 20.10, temos:

$$E° = (1{,}23 \text{ V}) - (0{,}80 \text{ V}) = 0{,}43 \text{ V}$$

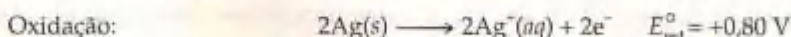
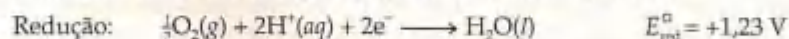
As semi-reações mostram a transferência de quatro elétrons. Portanto, para essa reação, $n = 4$. Agora usamos a Equação 20.12 para calcular $\Delta G°$:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -nFE° \\ &= -(4)(96.500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1})(+0{,}43) \text{ V} \\ &= -1{,}7 \times 10^5 \text{ J/mol} = -170 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

O valor positivo de $E°$ leva a um valor negativo de $\Delta G°$.

(b) A equação total é a mesma do item (a), multiplicada por ½. As semi-reações são:

Redução: $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad E°_{red} = +1{,}23$ V

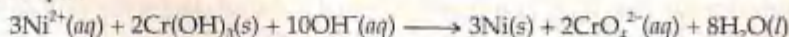
Oxidação: $2Ag(s) \longrightarrow 2Ag^+(aq) + 2e^-$ $\quad E°_{red} = +0{,}80$ V

Os valores de $E°_{red}$ são os mesmos do item (a); eles não variam multiplicando-se as semi-reações por ½. Portanto, $E°$ tem o mesmo valor que no item (a): $E° = +0{,}43$ V. Observe, entretanto, que o valor de n variou para $n = 2$, que é metade do valor no item (a). Portanto, $\Delta G°$ é a metade do valor do item (a).

$$\Delta G° = -(2)(96.500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1})(+0{,}43 \text{ V}) = -83 \text{ kJ/mol}$$

Lembre-se: $E°$ é uma grandeza *intensiva*, portanto a multiplicação de uma equação química por determinado fator não afeta o valor de $E°$. Entretanto, a multiplicação de uma equação afetará o valor de n e, em conseqüência, o valor de $\Delta G°$. A variação na energia livre, em unidades de kJ/mol da reação como escrita, é uma grandeza *extensiva*.

PRATIQUE

Considere a seguinte reação:

$$3Ni^{2+}(aq) + 2Cr(OH)_3(s) + 10OH^-(aq) \longrightarrow 3Ni(s) + 2CrO_4^{2-}(aq) + 8H_2O(l)$$

(a) Qual é o valor de n para essa reação? **(b)** Use os dados do Apêndice E para calcular $\Delta G°$ para essa reação.

Respostas: **(a)** 6; **(b)** +87 kJ/mol.

20.6 Efeito da concentração na fem da pilha

Temos visto como calcular a fem de uma célula quando reagentes e produtos estão sob condições-padrão. Entretanto, à medida que uma célula voltaica é descarregada, os reagentes da reação são consumidos e os produtos são gerados, de forma que as concentrações dessas substâncias variam. A fem cai progressivamente até $E = 0$, no ponto no qual dizemos que a pilha 'acabou'. Naquele ponto as concentrações dos reagentes e produtos param de variar; eles estão em equilíbrio. Nesta seção examinaremos como a fem das pilhas depende das concentrações dos reagentes e produtos da reação da pilha. A fem gerada sob condições não-padrão podem ser calculadas usando uma equação primeiro derivada por Walther Nernst (1864–1941), um químico alemão que estabeleceu muitas das fundamentações teóricas da eletroquímica.

Equação de Nernst

A dependência da fem da pilha com a concentração pode ser obtida a partir da dependência da variação da energia livre com a concentração. (Seção 19.7) Lembre-se de que a variação da energia livre, ΔG, está relacionada com a variação da energia livre padrão, $\Delta G°$:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad [20.13]$$

A grandeza Q é o quociente de reação, que tem a forma da expressão da constante de equilíbrio exceto que as concentrações são as que existem na mistura da reação em certo momento. (Seção 15.5)

A substituição de $\Delta G = -nFE$ (Equação 20.11) na Equação 20.13 fornece:

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

A resolução dessa equação para E fornece a **equação de Nernst**:

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad [20.14]$$

Essa equação é costumeiramente expressa em termos de logaritmos mais comuns (base 10):

$$E = E° - \frac{2{,}303RT}{nF} \log Q \qquad [20.15]$$

A $T = 298$ K, a grandeza 2,303 RT/F é igual a 0,0592 V, logo a equação se simplifica para:

$$E = E° - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (T = 298\ \text{K}) \qquad [20.16]$$

Podemos usar essa equação para encontrar a fem produzida por uma célula sob condições não-padrão ou para determinar a concentração de um reagente ou produto medindo a fem da célula.

Para mostrar como a Equação 20.16 poderia ser usada, considere a seguinte reação, que abordamos anteriormente:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Nesse caso, $n = 2$ (dois elétrons são transferidos de Zn para Cu^{2+}) e a fem padrão é +1,10 V. Assim, a 298 K a equação de Nernst fornece:

$$E = 1{,}10\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad [20.17]$$

Lembre-se de que sólidos puros são excluídos da expressão para Q. (Seção 15.5) De acordo com a equação 20.17, a fem aumenta à medida que $[Cu^{2+}]$ aumenta e $[Zn^{2+}]$ diminui. Por exemplo, quando $[Cu^{2+}]$ é 5,0 mol/L e $[Zn^{2+}]$ é 0,050 mol/L, temos:

$$E = 1{,}10\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log\left(\frac{0{,}050}{5{,}0}\right)$$

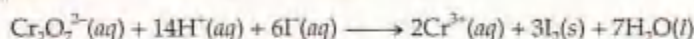
$$= 1{,}10\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2}(-2{,}00) = 1{,}16\ \text{V}$$

Portanto, o aumento da concentração do reagente (Cu^{2+}) e a diminuição da concentração do produto (Zn^{2+}) em relação às condições padrão aumentam a fem da pilha ($E = +1{,}16$ V) em relação às condições-padrão ($E° = +1{,}10$ V). Poderíamos antecipar o resultado aplicando o princípio de Le Châtelier. (Seção 15.6)

Em geral, se as concentrações dos reagentes aumentam em relação às concentrações dos produtos, a fem aumenta. Contrariamente, se as concentrações dos produtos aumenta em relação aos reagentes, a fem diminui. À medida que a célula voltaica funciona, os reagentes são convertidos em produtos, o que aumenta o valor de Q e diminui a fem.

COMO FAZER 20.11

Calcule a fem a 298 K gerada pela célula descrita em "Como fazer 20.4" quando $[Cr_2O_7^{2-}] = 2{,}0$ mol/L, $[H^+] = 1{,}0$ mol/L e $[Cr^{3+}] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ mol/L.

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6I^-(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3I_2(s) + 7H_2O(l)$$

Solução

Análise: foram dadas a equação química para uma célula voltaica e as concentrações de reagentes e produtos sob as quais ela funciona. Pede-se calcular a fem da célula sob essas condições não-padrão.

Planejamento: Para calcular a fem de uma célula sob condições não-padrão, usamos a equação de Nernst, Equação 20.16.

Resolução: primeiro calculamos $E°$ para a célula a partir dos potenciais-padrão de redução (Tabela 20.1 ou Apêndice E). A fem padrão para essa reação foi calculada em "Como fazer 20.6": $E° = 0{,}79$ V. Como você verá se recorrer de novo àquele exercício, a equação balanceada mostra seis elétrons transferidos do agente redutor para o agente oxidante, logo $n = 6$.

O quociente de reação, Q, é:

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[I^-]^6} = \frac{(1{,}0 \times 10^{-5})^2}{(2{,}0)\,(1{,}0)^{14}(1{,}0)^6} = 5{,}0 \times 10^{-11}$$

Usando a Equação 20.6, temos:

$$E = 0{,}79\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{6}\log(5{,}0 \times 10^{-11})$$

$$= 0{,}79\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{6}(-10{,}30)$$

$$= 0{,}79\ \text{V} + 0{,}10\ \text{V} = 0{,}89\ \text{V}$$

Conferência: esse resultado é qualitativamente o que esperávamos: como a concentração de $Cr_2O_7^{2-}$ (um reagente) é maior que 1 mol/L e a concentração de Cr^{3+} (um produto) é menor que 1 mol/L, a fem é maior que $E°$. Q é aproximadamente 10^{-10}, logo log Q fica em torno de –10. Portanto, a correção de $E°$ é aproximadamente 0,06 x (10)/6, que é 0,1, em concordância com o cálculo mais detalhado.

PRATIQUE

Calcule a fem gerada pela célula descrita em "Pratique" que acompanha o quadro "Como fazer 20.6" quando $[Al^{3+}] = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol/L e $[I^-] = 0{,}010$ mol/L.

Resposta: $E = +2{,}36$ V

COMO FAZER 20.12

Se a voltagem de uma célula de Zn/H^+ (semelhante à da Figura 20.11) é 0,45 V a 25 °C quando $[Zn^{2+}] = 1{,}0$ mol/L e $P_{H_2} = 1{,}0$ atm, qual é a concentração de H^+?

Solução

Análise: foram dadas a descrição de uma célula voltaica, sua fem e as concentrações de todos os reagentes e produtos exceto do H^+, a qual pede-se calcular.

Planejamento: primeiro escrevemos a equação química para a célula e usamos os potenciais-padrão de redução para calcular $E°$. A seguir resolvemos a equação de Nernst para Q, e finalmente usamos Q para achar $[H^+]$.

Resolução:

A reação da pilha é:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

A fem padrão é:

$$E^\circ = E^\circ_{red}\text{ (redução)} - E^\circ_{red}\text{ (oxidação)}$$
$$= 0\text{ V} - (-0,76\text{ V}) = +0,76\text{ V}$$

Uma vez que cada átomo de Zn perde dois elétrons,

$$n = 2$$

Usando a equação de Nernst (Equação 20.16), temos:

$$0,45\text{ V} = 0,76\text{ V} - \frac{0,0592\text{ V}}{2}\log Q$$

$$\log Q = (0,76\text{ V} - 0,45\text{ V})\left(\frac{2}{0,0592\text{ V}}\right) = 10,47$$

$$Q = 10^{10,47} = 3,0 \times 10^{10}$$

A equação da constante de equilíbrio Q para a reação pode ser escrita como:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{(1,0)(1,0)}{[H^+]^2} = 3,0 \times 10^{10}$$

Resolvendo para $[H^+]$, temos:

$$[H^+]^2 = \frac{1,0}{3,0 \times 10^{10}} = 3,3 \times 10^{-11}$$

$$[H^+] = \sqrt{3,3 \times 10^{-11}} = 5,8 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$$

Comentário: uma célula voltaica cuja reação da pilha envolve H^+ pode ser usada para medir $[H^+]$ ou o pH. Um medidor de pH é uma célula voltaica especialmente desenvolvida com um voltímetro calibrado para ler o pH diretamente. (Seção 16.4)

PRATIQUE

Qual é o pH da solução no compartimento do catodo da célula mostrada na Figura 20.11 quando $P_{H_2} = 1,0$ atm, $[Zn^{2+}]$ no compartimento do anodo é 0,10 mol/L, e a fem da célula é 0,542 V?

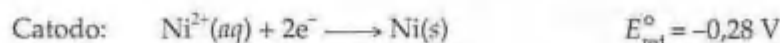
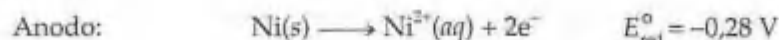
Resposta: pH = 4,19

Pilhas de concentração

Em cada uma das células voltaicas que temos examinado até aqui, a espécie no anodo tem sido diferente das do catodo. Entretanto, a fem da célula depende da concentração, de forma que uma célula voltaica pode ser construída usando a *mesma* espécie tanto no compartimento do anodo quanto no compartimento do catodo desde que as concentrações sejam diferentes. Uma célula baseada unicamente na fem gerada por causa de uma diferença em uma concentração é chamada **pilha de concentração**.

Um diagrama de uma pilha de concentração é mostrado na Figura 20.16(a). Um compartimento consiste em uma lâmina de níquel metálico imerso em uma solução de 1,00 mol/L de $Ni^{2+}(aq)$. O outro compartimento também tem um eletrodo de $Ni(s)$, mas está imerso em uma solução de $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L de $Ni^{2+}(aq)$. Os dois compartimentos estão conectados por uma ponte salina e por um fio externo com um voltímetro. As reações das semicélulas são uma o inverso da outra.

Anodo: $Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ_{red} = -0,28$ V

Catodo: $Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$ $\quad E^\circ_{red} = -0,28$ V

Apesar de a fem *padrão* para essa pilha ser zero, $E^\circ_{cel} = E^\circ_{red}$ (catodo) $- E^\circ_{red}$ (anodo) = (−0,28 V) − (−0,28 V) = 0 V, a pilha funciona sob condições *não-padrão* porque a concentração de $Ni^{2+}(aq)$ é diferente nos dois compartimentos. Na realidade, a pilha funcionará até que as concentrações de Ni^{2+} em ambos os compartimentos sejam iguais. A oxidação de $Ni(s)$ ocorre na semicélula contendo a solução mais diluída, dessa forma aumentando a concentração de $Ni^{2+}(aq)$. É, portanto, o compartimento do anodo da pilha. A redução de $Ni^{2+}(aq)$ ocorre na semicélula con-

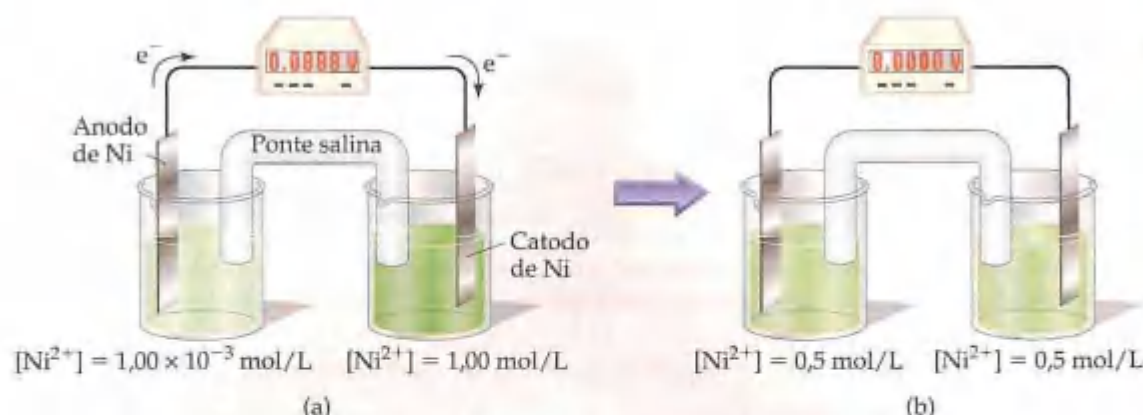
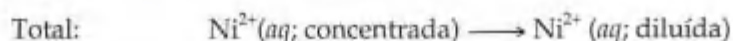
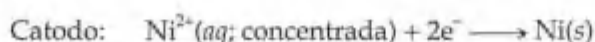
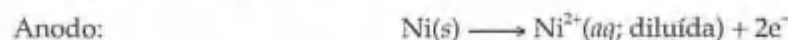



Figura 20.16 Pilha de concentração baseada na reação de célula N^{2+}–Ni. Em (a) as concentrações de $Ni^{2+}(aq)$ nos dois compartimentos são diferentes, e a pilha gera uma corrente elétrica. A pilha funciona até que as concentrações de $Ni^{2+}(aq)$ nos dois compartimentos tornam-se iguais, (b) no ponto no qual a pilha atinge o equilíbrio e está 'descarregada'.

tendo a solução mais concentrada, conseqüentemente diminuindo a concentração de $Ni^{2+}(aq)$, tornando-o o compartimento do catodo. A reação *total* da pilha é, portanto:

$$\text{Anodo:} \quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq;\ \text{diluída}) + 2e^-$$

$$\text{Catodo:} \quad Ni^{2+}(aq;\ \text{concentrada}) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$$

$$\text{Total:} \quad Ni^{2+}(aq;\ \text{concentrada}) \longrightarrow Ni^{2+}(aq;\ \text{diluída})$$

Podemos calcular a fem de uma pilha de concentração usando a equação de Nernst. Para essa pilha em particular vemos que $n = 2$. A expressão para o quociente de reação para a reação total é $Q = [Ni^{2+}]_{\text{diluída}}/[Ni^{2+}]_{\text{concentrada}}$. Assim, a fem a 298 K é:

$$E = E° - \frac{0{,}0592}{n}\log Q$$

$$= 0 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[Ni^{2+}]_{\text{diluída}}}{[Ni^{2+}]_{\text{concentrada}}} = -\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1{,}00\times 10^{-3}\ \text{mol/L}}{1{,}00\ \text{mol/L}}$$

$$= +0{,}0888\ \text{V}$$

Essa pilha de concentração gera uma fem de aproximadamente 0,09 V mesmo com $E° = 0$. A diferença na concentração fornece a força diretora para a pilha. Quando as concentrações nos dois compartimentos se tornam iguais, o valor de $Q = 1$ e $E = 0$.

A idéia de gerar um potencial pela diferença na concentração é a base para a operação dos medidores de pH (Figura 16.6). É também um aspecto crítico na regulagem dos batimentos cardíacos nos mamíferos, como abordaremos no quadro "A química e a vida" desta seção.

COMO FAZER 20.13

Uma célula voltaica é construída com dois eletrodos de hidrogênio. O eletrodo 1 tem $P_{H_2} = 1{,}00$ atm e uma concentração desconhecida de $H^+(aq)$. O eletrodo 2 é um eletrodo-padrão de hidrogênio ($[H^+] = 1{,}00$ mol/L, $P_{H_2} = 1{,}00$ atm). A 298 K a voltagem medida da pilha é 0,211 V, e observa-se que a corrente elétrica flui do eletrodo 1 pelo circuito externo para o eletrodo 2. Calcule $[H^+]$ para a solução no eletrodo 1. Qual é seu pH?

Solução

Análise: foram dados a voltagem de uma pilha de concentração e o sentido no qual a corrente flui. Temos também as concentrações de todos os reagentes e produtos, exceto para a concentração de H^+ na semicélula 1, que é a incógnita deste exercício.

Planejamento: podemos usar a equação de Nernst para determinar Q e usar este para calcular a concentração desconhecida. Como essa é uma pilha de concentração, $E°_{\text{cel}} = 0$ V.

Resolução: usando a equação de Nernst, temos:

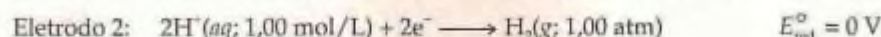
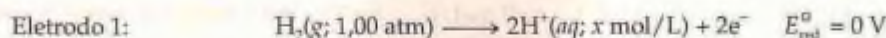
$$0{,}211 \text{ V} = 0 - \frac{0{,}0592 \text{ V}}{2} \log Q$$

$$\log Q = -(0{,}211 \text{ V})\left(\frac{2}{0{,}0592 \text{ V}}\right) = -7{,}13$$

$$Q = 10^{-7{,}13} = 7{,}4 \times 10^{-8}$$

Como a corrente flui do eletrodo 1 para o eletrodo 2, o eletrodo 1 é o anodo da pilha e o eletrodo 2 é o catodo. As reações dos eletrodos são, portanto, como seguem, com a concentração de $H^+(aq)$ no eletrodo 1 representada com a incógnita x:

Eletrodo 1: $H_2(g; 1{,}00 \text{ atm}) \longrightarrow 2H^+(aq; x \text{ mol/L}) + 2e^-$ $\quad E^\circ_{red} = 0 \text{ V}$

Eletrodo 2: $2H^+(aq; 1{,}00 \text{ mol/L}) + 2e^- \longrightarrow H_2(g; 1{,}00 \text{ atm})$ $\quad E^\circ_{red} = 0 \text{ V}$

Portanto,

$$Q = \frac{[H^+(\text{eletrodo 1})]^2 P_{H_2}(\text{eletrodo 2})}{[H^+(\text{eletrodo 2})]^2 P_{H_2}(\text{eletrodo 1})}$$

$$= \frac{x^2(1{,}00)}{(1{,}00)^2(1{,}00)} = x^2 = 7{,}4 \times 10^{-8}$$

$$x = \sqrt{7{,}4 \times 10^{-8}} = 2{,}7 \times 10^{-4}$$

No eletrodo 1, portanto, $[H^+] = 2{,}7 \times 10^{-4}$ mol/L, e o pH da solução é:

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2{,}7 \times 10^{-4}) = 3{,}57$$

Comentário: a concentração de H^+ no eletrodo 1 é mais baixa que a concentração no eletrodo 2, que é o motivo de o eletrodo 1 ser o anodo da pilha: a oxidação de H_2 a $H^+(aq)$ aumenta $[H^+]$ no eletrodo 1.

PRATIQUE

Uma pilha de concentração é construída com duas semicélulas de $Zn(s)$–$Zn^{2+}(aq)$. A primeira semicélula tem $[Zn^{2+}] = 1{,}35$ mol/L, e a segunda tem $[Zn^{2+}] = 3{,}75 \times 10^{-4}$ mol/L. **(a)** Qual semicélula é o anodo da pilha? **(b)** Qual é a fem da pilha?

Respostas: **(a)** a segunda semicélula; **(b)** 0,105 V.

Fem da célula e equilíbrio químico

A equação de Nernst ajuda-nos a entender por que a fem de uma célula voltaica cai à medida que ela descarrega: conforme os reagentes são convertidos em produtos, o valor de Q aumenta, logo o valor de E diminui, eventualmente atingindo $E = 0$. Uma vez que $\Delta G = -nFE$ (Equação 20.11), segue que $\Delta G = 0$ quando $E = 0$. Lembre-se de que um sistema está em equilíbrio quando $\Delta G = 0$. (Seção 19.7) Assim, quando $E = 0$, a reação da célula atinge o equilíbrio, e não ocorre uma reação líquida na célula voltaica.

No equilíbrio o quociente de reação é igual à constante de equilíbrio: $Q = K_{eq}$ no equilíbrio. (Seção 15.5) A substituição de $E = 0$ e $Q = K_{eq}$ na equação de Nernst (Equação 20.14) fornece:

$$0 = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

A 298 K, essa equação simplifica-se para:

$$0 = E^\circ - \frac{0{,}0592}{n} \log K_{eq} \qquad (T = 298 \text{ K})$$

a qual pode ser rearranjada para fornecer:

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0{,}0592} \qquad (T = 298 \text{ K}) \qquad [20.18]$$

Portanto, a constante de equilíbrio para uma reação redox pode ser obtida a partir do valor da fem padrão para a reação.

A química e a vida Batimentos cardíacos e eletrocardiograma

O coração humano é uma maravilha de eficiência e segurança. Em um dia normal o coração de um adulto bombeia mais de 7 mil L de sangue pelo sistema circulatório, normalmente sem nenhuma necessidade de manutenção além de uma dieta e estilo de vida sensatos. Geralmente pensamos no coração como um dispositivo mecânico, um músculo que circula o sangue via contrações musculares regularmente espaçadas. Entretanto, há mais de dois séculos, dois pioneiros em eletricidade, Luigi Galvani (1729–1787) e Alessandro Volta (1745–1827), descobriram que as contrações do coração são controladas por fenômenos elétricos, da mesma forma que os impulsos nervosos pelo corpo são controlados. Os pulsos de eletricidade que fazem com que o coração bata resultam de uma combinação notável da eletroquímica e das propriedades das membranas semipermeáveis. (Seção 13.5)

As paredes da célula são membranas com permeabilidades variáveis em relação ao número de íons fisiologicamente importantes (especialmente Na^+, K^+ e Ca^{2+}). As concentrações desses íons são diferentes para os fluidos dentro das células (o *fluido intracelular*, ou FIC) e fora das células (o *fluido extracelular*, ou FEC). Nas células dos músculos cardíacos, por exemplo, as concentrações de K^+ no FIC e no FEC normalmente são 135 mmol/L e 4 mmol/L, respectivamente. Entretanto, para Na^+, a diferença de concentração entre FIC e FEC é o contrário daquela para K^+; normalmente, $[Na^+]_{FIC}$ = 10 mmol/L e $[Na^+]_{FEC}$ = 145 mmol/L.

A membrana da célula é inicialmente permeável aos íons K^+, mas muito menos aos Na^+ e aos Ca^{2+}. A diferença na concentração de íons K^+ entre o FIC e o FEC gera uma pilha de concentração: apesar de os mesmos íons estarem presentes em ambos os lados da membrana, existe uma diferença de potencial entre os fluidos que podemos calcular usando a equação de Nernst com $E° = 0$. Na temperatura fisiológica (37 °C) o potencial em milivolts para mover K^+ de FEC para FIC é:

$$E = E° - \frac{2{,}30RT}{nF}\log\frac{[K^+]_{FIC}}{[K^+]_{FEC}}$$

$$= 0 - (61{,}5\ mV)\log\left(\frac{135\ mmol/L}{4\ mmol/L}\right) = -94\ mV$$

Em suma, o interior da célula e o FEC juntos funcionam como uma célula voltaica. O sinal negativo do potencial indica que se necessita de trabalho para mover K^+ para dentro do fluido intracelular.

As variações nas concentrações relativas dos íons no FEC e em FIC levam a variações na fem da célula voltaica. As células do coração que controlam a taxa de contração do coração são chamadas de *células marcapasso*. As membranas das células regulam as concentrações de íons no FIC, permitindo-os variar de maneira sistemática. As variações de concentração fazem com que a fem varie de uma forma, como mostrado na Figura 20.17. O ciclo da fem determina a velocidade na qual o coração bate. Se as células marcapasso não funcionam direito por causa de uma doença ou ferimento, um marcapasso artificial pode ser implantado cirurgicamente. O marcapasso artificial é uma pequena bateria que gera os pulsos elétricos necessários para disparar as contrações do coração.

Figura 20.17 Variação do potencial elétrico causado pelas variações das concentrações dos íons nas células marcapasso do coração.

No final do século XIX os cientistas descobriram que os impulsos elétricos que provocam a contração dos músculos do coração são fortes o suficiente para ser detectados na superfície do corpo. Essa observação formou a base para a *eletrocardiografia*, o monitoramento não-invasivo do coração usando uma rede complexa de eletrodos na pele para medir a variação de voltagem durante as batidas do coração. Um eletrocardiograma normal é mostrado na Figura 20.18. É bastante impressionante que, apesar de a principal função do coração ser o bombeamento *mecânico* do sangue, ele é muito mais facilmente monitorado quando são utilizados os impulsos *elétricos* gerados pelas minúsculas células voltaicas.

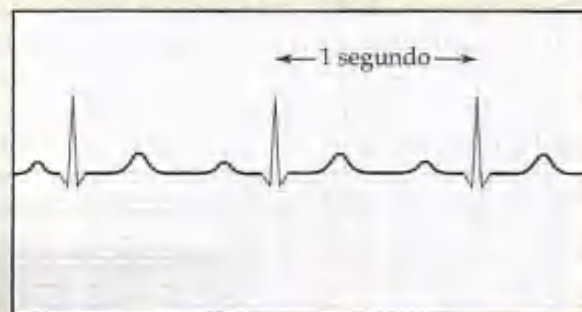
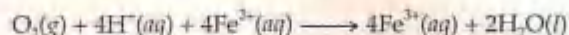



Figura 20.18 Uma impressão de eletrocardiograma (ECG) registra os eventos elétricos monitorados pelos eletrodos ligados à superfície do corpo. O eixo horizontal é o tempo, e o deslocamento vertical, a fem.

COMO FAZER 20.14

Usando os potenciais-padrão de redução do Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio para a oxidação de Fe^{2+} por O_2 em meio ácido.

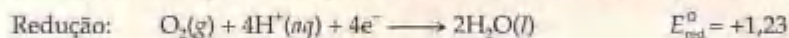
$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

Solução

Análise: dada uma equação redox, pede-se usar os potenciais-padrão de redução para calcular a constante de equilíbrio, K_{eq}.

Planejamento: K_{eq} pode ser calculado a partir de $E°$ usando a Equação 20.18. Portanto, devemos primeiro determinar $E°$ a partir dos valores de $E°_{red}$ para as semi-reações.

Resolução: as duas semi-reações e seus potenciais-padrão de redução obtidos do Apêndice E são como segue com:

Redução: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$ $E°_{red} = +1,23$

Oxidação: $4Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 4e^-$ $E°_{red} = +0,77$

Assim,

$$E° = (1,23 \text{ V}) - (0,77 \text{ V}) = 0,46 \text{ V, e } n = 4$$

Usando a Equação 20.18, temos:

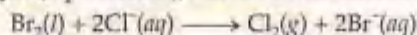
$$\log K_{eq} = \frac{nE°}{0,0592 \text{ V}} = \frac{4(0,46 \text{ V})}{0,0592 \text{ V}} = 31$$

$$K_{eq} = 1 \times 10^{31}$$

Comentário: o grande valor de K_{eq} indica que os íons Fe^{2+} são instáveis em meio ácido na presença de O_2 (a menos que um agente redutor apropriado esteja presente).

PRATIQUE

Usando os potenciais-padrão de redução (Apêndice E), calcule a constante de equilíbrio a 25 °C para a reação:

$$Br_2(l) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2Br^-(aq)$$

Resposta: $K_{eq} = 1,2 \times 10^{-10}$

20.7 Baterias ou pilhas

Bateria ou **pilha** é uma fonte de energia eletroquímica fechada e portátil que consiste em uma ou mais células voltaicas (Figura 20.19). Por exemplo, as pilhas comuns de 1,5 V usadas para acender lanternas e muitos dispositivos eletrônicos consumidores são células voltaicas únicas. Voltagens maiores podem ser atingidas ao se usarem células voltaicas múltiplas em uma única bateria, como no caso de baterias automotivas de 12 V. Quando as pilhas são conectadas em série (com o catodo de uma ligada ao anodo de outra), a pilha produz uma voltagem que é a soma das fems das pilhas individuais. Maiores fems também podem ser atingidas quando utilizadas baterias múltiplas em série (Figura 20.20). Os eletrodos das baterias são marcados seguindo-se a convenção da Figura 20.6 — o catodo é indicado com um sinal positivo, e o anodo, com um sinal negativo.

Embora qualquer reação redox espontânea possa servir como base para uma célula voltaica, fabricar uma bateria comercial que tem características de desempenho específicas pode requerer considerável engenhosidade. As substâncias oxidadas no anodo e reduzidas no catodo determinam a fem de uma bateria, e a vida útil de uma bateria depende das quantidades dessas substâncias empacotadas na bateria. Geralmente os compartimentos do anodo e do catodo são separados por uma barreira semelhante à barreira porosa da Figura 20.6

Figura 20.19 As pilhas são células voltaicas que funcionam como fontes portáteis de eletricidade. As pilhas variam marcadamente em tamanho e na reação eletroquímica usada para gerar eletricidade.

As diferentes aplicações exigem baterias com diferentes propriedades. A bateria necessária para dar partida no carro, por exemplo, deve ser capaz de fornecer uma corrente elétrica grande por um período curto. A bateria que faz funcionar os marcapassos, por outro lado, devem ser muito pequenas e capazes de fornecer uma corrente pequena mas constante por um longo período de tempo. Algumas baterias são pilhas *primárias*, significando que elas não podem ser recarregadas. Uma pilha primária deve ser descartada ou reciclada depois que sua fem cai para zero. Uma pilha *secundária* pode ser recarregada a partir de uma fonte de energia externa depois que sua fem cair.

Nesta seção abordaremos brevemente algumas baterias comuns. À medida que fazemos isso, observe como os princípios que temos abordado até aqui no capítulo ajudam-nos a entender essas importantes fontes portáteis de energia elétrica.

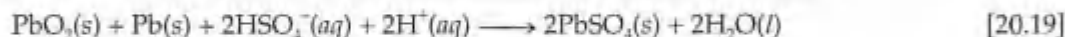
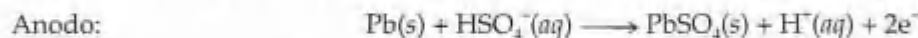
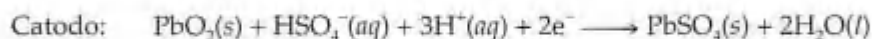
Figura 20.20 Quando as pilhas são conectadas em série, como na maioria das lanternas, a fem total é a soma das fems individuais.

Bateria de chumbo e ácido

Uma bateria automotiva de chumbo e ácido de 12 V consiste em seis células voltaicas em série, cada uma produzindo 2 V. O catodo de cada uma das células consiste em dióxido de enxofre (PbO_2) empacotado em uma grade metálica. O anodo de cada célula é composto de chumbo. Ambos os eletrodos são imersos em ácido sulfúrico. As reações do eletrodo que ocorrem durante a descarga são como seguem:

$$\text{Catodo:} \quad PbO_2(s) + HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

$$\text{Anodo:} \quad Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^-$$

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 2HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \qquad [20.19]$$

O potencial-padrão da pilha pode ser obtido a partir dos potenciais-padrão de redução no Apêndice E:

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{red}\text{ (catodo)} - E^\circ_{red}\text{ (anodo)} = (+1{,}685\text{ V}) - (-0{,}356\text{ V}) = +2{,}041\text{ V}$$

Os reagentes Pb e PbO_2 servem como eletrodos. Como os reagentes são sólidos, não é necessário separar a bateria em compartimentos de anodo e catodo; Pb e PbO_2 não podem entrar em contato físico direto a menos que uma placa do eletrodo toque a outra. Para manter os eletrodos sem se tocarem, espaçadores de madeira ou fibra de vidro são colocados entre eles (Figura 20.21).

O uso de uma reação cujos reagentes e produtos são sólidos tem outro benefício. Em virtude de os sólidos serem excluídos do quociente de reação Q, as quantidades relativas de Pb(*s*), PbO_2(*s*) e $PbSO_4$(*s*) não têm efeito na fem do acumulador de chumbo, ajudando a bateria a manter fem relativamente constante durante a descarga. A

Figura 20.21 Desenho esquemático mostrando o corte de uma parte de bateria automotiva de chumbo e ácido de 12 V. Cada par anodo/catodo de eletrodos produz um potencial de 2 V. Seis pares de eletrodos estão conectados em série, produzindo a voltagem necessária da bateria.

fem varia um pouco com o uso porque a concentração de H_2SO_4 varia com a extensão da descarga da bateria. Como a Equação 20.19 indica, H_2SO_4 é consumido durante a descarga.

Uma vantagem da bateria de chumbo e ácido é que ela pode ser recarregada. Durante a recarga, uma fonte externa de energia é usada para reverter o sentido da Equação 20.19, regenerando Pb(*s*) e PbO_2(*s*).

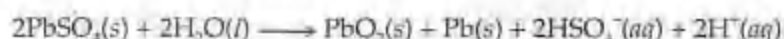
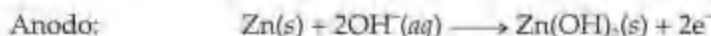
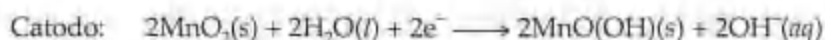
$$2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + Pb(s) + 2HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq)$$

Em um automóvel a energia necessária para recarregar a bateria é fornecida por um gerador operado pelo motor. A recarga é possível porque $PbSO_4$ formado durante a descarga adere aos eletrodos. À medida que a fonte externa força os elétrons de um eletrodo para outro, $PbSO_4$ é convertido em Pb em um eletrodo, e PbO_2 no outro.

Figura 20.22 Vista mostrando o corte de uma bateria alcalina em miniatura

Pilhas alcalinas

A pilha primária (não-recarregável) mais comum é a pilha alcalina. Mais de 10^{10} pilhas alcalinas são produzidas anualmente. O anodo dessa pilha consiste em zinco metálico em pó imobilizado em um gel em contato com uma solução concentrada de KOH (daí o nome pilha *alcalina*). O catodo é uma mistura de MnO_2(*s*) e grafite, separados do anodo por um tecido poroso. A pilha é selada em uma lata de aço para reduzir o risco de vazamento de KOH concentrado. Uma visão esquemática de uma pilha alcalina é mostrada na Figura 20.22. As reações da célula são complexas, mas podem ser aproximadamente representadas como segue:

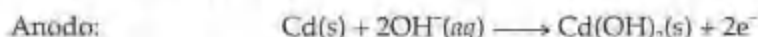
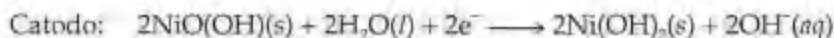
$$\text{Catodo:} \quad 2MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2MnO(OH)(s) + 2OH^-(aq)$$

$$\text{Anodo:} \quad Zn(s) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2e^-$$

A fem de uma pilha alcalina é 1,55 V à temperatura ambiente. A pilha alcalina fornece um desempenho muito superior comparado ao desempenho das velhas 'pilhas secas', que eram baseadas também em MnO_2 e Zn como substâncias eletroquimicamente ativas.

Baterias de níquel–cádmio, níquel–hidreto metálico e íon lítio

O intenso crescimento dos dispositivos eletrônicos portáteis que demandam altas energias, como telefones celulares, computadores "notebooks" e gravadores de vídeos, tem aumentado a demanda por baterias leves e rapidamente recarregáveis. Uma das baterias recarregáveis mais comuns é a bateria de níquel–cádmio (nicad). Durante a descarga, o cádmio metálico é oxidado no anodo da bateria enquanto o oxiidróxido de níquel [NiO(OH)(*s*)] é reduzido no catodo.

$$\text{Catodo:} \quad 2NiO(OH)(s) + 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$$

$$\text{Anodo:} \quad Cd(s) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$$

Como na bateria de chumbo e ácido, os produtos sólidos da reação aderem aos eletrodos, o que permite que as reações do eletrodo sejam revertidas durante a carga. Uma única célula voltaica de nicad tem uma fem de 1,30 V. Um pacote de bateria de nicad normalmente contém três ou mais células em série para produzir as fems maiores necessárias para a maioria dos dispositivos eletrônicos.

Existem desvantagens nas baterias de níquel–cádmio. O cádmio é um metal tóxico pesado. Seu uso aumenta o peso das baterias e oferece perigo ao meio ambiente — aproximadamente 1,5 bilhões de baterias níquel–cádmio são produzidas anualmente, devendo eventualmente ser recicladas porque perdem a capacidade de ser recarregadas. Alguns desses problemas têm sido aliviados pelo desenvolvimento de baterias de níquel–hidreto metálico (NiMH). A reação no catodo das baterias de NiMH é a mesma das baterias de níquel–cádmio, mas a reação do anodo é muito diferente. O anodo consiste em uma *liga* metálica, como $ZrNi_2$, que tem a habilidade de absorver átomos de hidrogênio (abordaremos as ligas na Seção 23.6). Durante a oxidação no anodo, os átomos de hidrogênio perdem elétrons, e os íons H^+ resultantes reagem com os íons OH^- para formar H_2O, processo revertido durante a carga.

A bateria recarregável mais nova a receber grande uso nos dispositivos eletrônicos consumidores é a bateria de íon lítio (íon-Li). Uma vez que o lítio é um elemento muito leve, as baterias íon-Li atingem maior *densidade de energia* — a quantidade de energia armazenada por unidade de massa — que as baterias com base no níquel. A tecnologia das baterias de íon-Li é muito diferente da tecnologia das outras baterias que abordamos aqui, sendo baseada na habilidade dos íons Li^+ de ser inseridos e removidos de certos sólidos estendidos em camadas. Por exemplo, os

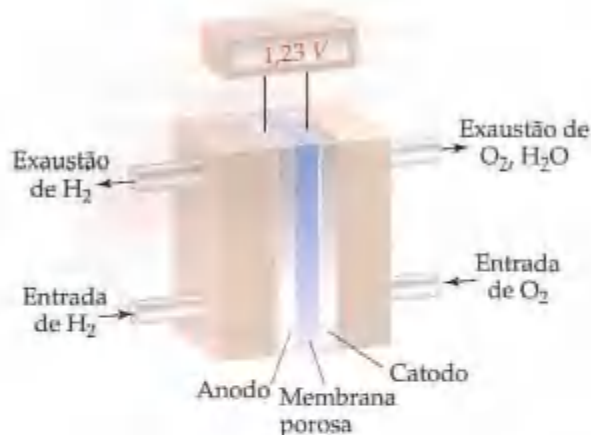



Figura 20.23 Célula de combustível de H_2–O_2 de baixa temperatura. A membrana porosa permite aos íons H^+ gerados pela oxidação de H_2 no anodo migrarem para o catodo, onde H_2O é formado.

íons Li^+ podem ser inseridos reversivelmente dentro de camadas de grafite (Figura 11.41). Na maioria das pilhas comerciais, um eletrodo é a grafite ou algum outro material baseado no carbono, e o outro geralmente é feito de óxido de cobalto e lítio ($LiCoO_2$). Quando carregados, os íons cobalto são oxidados e os íons Li^+ migram para a grafite. Durante a descarga, os íons de Li^+ migram espontaneamente do anodo de grafite para o catodo, possibilitando que a corrente flua pelo circuito externo.

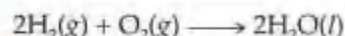
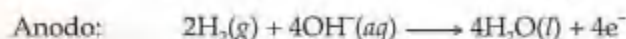
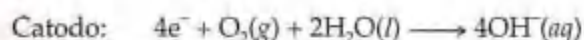
Células de combustível

A energia térmica liberada pela queima de combustíveis pode ser convertida em energia elétrica. O calor pode converter a água em vapor, que aciona uma turbina que, por sua vez, aciona o gerador. Normalmente, um máximo de apenas 40% de energia a partir da combustão é convertido em eletricidade; o restante é perdido como calor. A produção direta de eletricidade a partir de combustíveis por uma célula voltaica poderia, em princípio, produzir maior taxa de conversão da energia química da reação. As células voltaicas que realizam essa conversão usando combustíveis convencionais, como H_2 e CH_4, são chamadas **células de combustível**. Estritamente falando, as células de combustível *não* são baterias porque elas não são sistemas completos.

O mais promissor sistema de células de combustível envolve a reação de $H_2(g)$ e $O_2(g)$ para formar $H_2O(l)$ como único produto. Essas pilhas geram eletricidade duas vezes mais eficiente que o melhor motor de combustão interna. Sob condições básicas, as reações do eletrodo na célula de combustível de hidrogênio são:

$$\text{Catodo:}\quad 4e^- + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4OH^-(aq)$$

$$\text{Anodo:}\quad 2H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

A fem padrão de uma célula de combustível H_2–O_2 é +1,23 V, refletindo a grande força diretora para a reação de H_2 e O_2 para formar H_2O.

Até recentemente, as células de combustível eram impraticáveis porque necessitavam de altas temperaturas de operação para permitir que a reação da pilha ocorresse a uma velocidade apreciável. Membranas semipermeáveis desenvolvidas recentemente e os catalisadores permitem que as células de combustível H_2–O_2 operem a temperaturas abaixo de 100 °C. Um desenho esquemático de uma célula de combustível de baixa temperatura H_2–O_2 é mostrado na Figura 20.23. Essa tecnologia é a base para veículos movidos a células de combustível livres de poluição, como os abordados no quadro "A química no trabalho" da Seção 1.4. Atualmente há um grande número de pesquisas para melhorar as células de combustível. Muitos esforços são dirigidos no sentido de desenvolver células de combustível que usem combustíveis convencionais, como hidrocarbonetos e alcoóis, que não são tão difíceis de manipular e distribuir como o gás hidrogênio.

20.8 Corrosão

As baterias são exemplos de como as reações redox espontâneas podem ser usadas produtivamente. Nesta seção, examinaremos as reações redox indesejáveis que levam à **corrosão** de metais. As reações de corrosão são reações redox espontâneas nas quais um metal é atacado por alguma substância em seu ambiente e é convertido em um composto não-desejado.

Para quase todos os metais, a oxidação é um processo termodinamicamente favorável no ar à temperatura ambiente. Quando o processo de oxidação não é inibido de alguma forma, ele pode ser muito destrutivo. Entretanto, a oxidação pode também formar uma camada de óxido protetor isolante que previne a reação adicional do metal abaixo da camada. Com base no potencial-padrão de redução para Al^{3+}, por exemplo, esperaríamos que o alumínio metálico fosse facilmente oxidado. Entretanto, as muitas latas de alumínio, refrigerante e cerveja que sujam o ambiente são amplas evidências de que esse material sofre apenas corrosão química muito lenta. A excepcional estabilidade do alumínio ativo ao ar deve-se à formação de um revestimento protetor fino de óxido — hidrato de Al_2O_3 — na superfície do metal. O revestimento de óxido é impermeável a O_2 ou H_2O, portanto protege o metal da camada inferior de corrosão adicional. O magnésio metálico é protegido de modo semelhante. Algumas ligas metálicas, como o aço inoxidável, formam também revestimentos de óxido protetores impenetráveis.

Figura 20.24 Corrosão do ferro em um estaleiro. A corrosão do ferro é um processo eletroquímico de grande importância econômica. O custo anual da corrosão metálica nos Estados Unidos é estimado em 70 bilhões de dólares.

Corrosão do ferro

A ferrugem (Figura 20.24) é um processo de corrosão conhecido que implica impacto econômico significativo. Estima-se que até 20% do ferro produzido anualmente nos Estados Unidos é usado para repor objetos de ferro descartados por causa de danos de ferrugem.

A ferrugem requer tanto oxigênio quanto água. Outros fatores — como o pH da solução, a presença de sais, o contato com metais mais difíceis de oxidar que o ferro e o desgaste no ferro, por exemplo — podem acelerar a ferrugem.

A corrosão do ferro é eletroquímica por natureza. Não apenas o processo de corrosão envolve a oxidação e a redução, mas o metal por si só conduz eletricidade. Portanto, os elétrons podem mover-se por ele de uma região onde ocorre oxidação para outra onde há redução, como em células voltaicas.

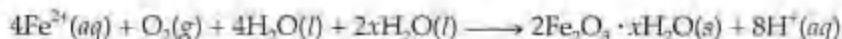
Como o potencial-padrão de redução para a redução de $Fe^{2+}(aq)$ é menos positivo e que aquele para a redução de O_2, $Fe(s)$ pode ser oxidado por $O_2(g)$.

Catodo: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$ $E^\circ_{red} = 1{,}23$ V

Anodo: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ $E^\circ_{red} = -0{,}44$ V

Uma parte do ferro pode servir como anodo onde ocorre oxidação de Fe a Fe^{2+}. Os elétrons produzidos migram pelo metal para a outra parte da superfície que serve como catodo, onde O_2 é reduzido. A redução de O_2 necessita de H^+, de forma que a diminuição da concentração de H^+ (aumento do pH) torna a redução de O_2 menos favorável. O ferro em contato com uma solução cujo pH é maior que 9 não sofre corrosão.

O Fe^{2+} formado no anodo é eventualmente mais oxidado a Fe^{3+}, que forma o óxido de ferro(III) hidratado conhecido como ferrugem.[4]

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H_2O(l) + 2xH_2O(l) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8H^+(aq)$$

Uma vez que o catodo é geralmente a área que tem maior suprimento de O_2, a ferrugem normalmente deposita-se lá. Se você olhar de perto uma pá exposta do lado de fora no ar úmido com sujeira úmida aderida à sua lâmina, será possível notar que ocorreu corrosão sob a sujeira, mas que a ferrugem ocorreu em outro lugar, onde O_2 é mais facilmente disponível. O processo de corrosão está resumido na Figura 20.5.

O aumento da corrosão provocado pela presença de sais é geralmente evidente nos automóveis em áreas onde se joga muito sal nas ruas durante o inverno. Do mesmo modo que uma ponte salina em uma célula voltaica, os íons do sal fornecem o eletrólito necessário para completar o circuito elétrico.

Prevenindo a corrosão do ferro

O ferro é em geral coberto com um revestimento de pintura ou outro metal, como estanho ou zinco, para proteger sua superfície contra a corrosão. Cobrir a superfície com pintura ou estanho é uma maneira simples de prevenir o oxigênio e a água de atingir a superfície do ferro. Se o revestimento é quebrado e o ferro é exposto ao oxigênio e à água, a corrosão começará.

4 Normalmente, os compostos metálicos obtidos de solução aquosa têm água associada a eles. Por exemplo, o sulfato de cobre(II) cristaliza-se a partir de água com 5 mols de água por mol de $CuSO_4$. Representamos essa fórmula como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tais compostos são chamados hidratos. (Seção [illegible]) A ferrugem é um hidrato de óxido de ferro(III) com uma quantidade variável de água de hidratação. Representamos esse conteúdo variável de água escrevendo a fórmula como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

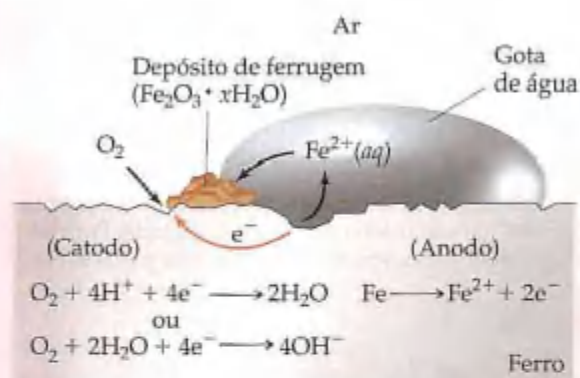



Figura 20.25 Corrosão do ferro em contato com a água.

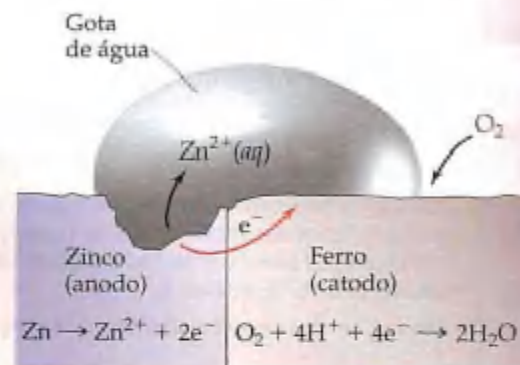
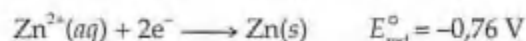
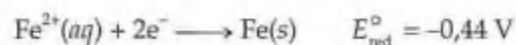



Figura 20.26 Proteção catódica do ferro em contato com o zinco.

O *ferro galvanizado*, que é o ferro revestido com uma fina camada de zinco, usa o princípio da eletroquímica para proteger o ferro da corrosão mesmo depois que o revestimento da superfície for quebrado. Os potenciais-padrão de redução para o ferro e o zinco são:

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^\circ_{red} = -0{,}44\ V$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{red} = -0{,}76\ V$$

Como o valor de E°_{red} para a redução de Fe^{2+} é menos negativo (mais positivo) que aquele para a redução de Zn^{2+}, Fe^{2+} é mais facilmente reduzido que Zn^{2+}. Ao contrário, Zn(*s*) é mais facilmente oxidado que Fe(*s*). Assim, mesmo se o revestimento de zinco for quebrado e o ferro galvanizado é exposto ao oxigênio e à água, o zinco, que é mais facilmente oxidado, serve como anodo e é corroído em vez do ferro. O ferro funciona como catodo no qual O_2 é reduzido, como mostrado na Figura 20.26.

A proteção de um metal contra corrosão tornando-o catodo em uma célula eletroquímica é conhecida como **proteção catódica**. O metal que é oxidado enquanto protege o catodo é chamado *anodo de sacrifício*. Os encanamentos subterrâneos geralmente são protegidos contra corrosão ao tornar o encanamento catodo de uma célula voltaica. Pedaços de metal ativo como o magnésio são enterrados ao longo do encanamento e conectados a ele por um fio, como mostrado na Figura 20.27. Em solos úmidos, onde a corrosão pode ocorrer, o metal ativo funciona como anodo, e o encanamento sofre proteção catódica.

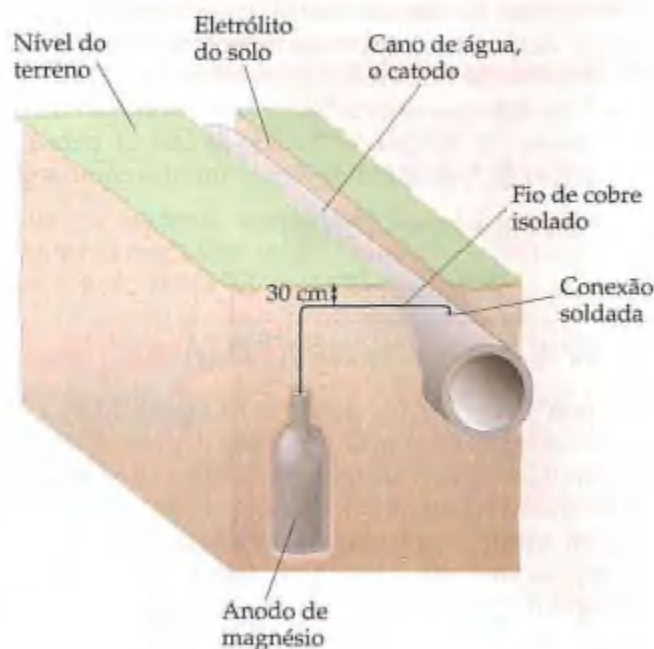



Figura 20.27 Proteção catódica de um cano de ferro para água. O anodo de magnésio é circundado por uma mistura de gesso natural, sulfato de sódio e argila para promover a condutividade dos íons. O cano em questão é o catodo de uma célula voltaica.

COMO FAZER 20.15

Determine a corrosão que ocorreria se uma canaleta de ferro fosse pregada a uma casa com pregos de alumínio.

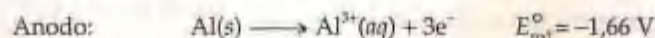
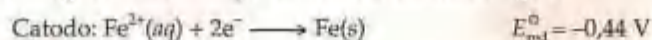
Solução

Análise: pede-se descrever como ocorre a corrosão quando Fe está em contato com Al.

Planejamento: uma célula voltaica pode ser formada no ponto de contato de dois metais. O metal mais facilmente oxidado funcionará como anodo e, conseqüentemente, sofrerá corrosão. O outro metal servirá como catodo. Para determinar qual metal é mais facilmente oxidado, devemos comparar seus potenciais-padrão de redução a partir da Tabela 20.1 ou do Apêndice E.

Resolução: os potenciais-padrão de redução de Fe e Al são como segue:

$$\text{Catodo: } Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^\circ_{red} = -0{,}44\text{ V}$$

$$\text{Anodo: } Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^- \qquad E^\circ_{red} = -1{,}66\text{ V}$$

Fe será catodo porque seu valor de E°_{red} é menos negativo que o de Al. (Isto é, Fe^{2+} é reduzido mais facilmente do que Al^{3+}, logo Fe é mais difícil de oxidar que Al.) A canaleta de ferro será, portanto, protegida contra a corrosão nas vizinhanças do prego de alumínio porque o ferro funciona como catodo durante a corrosão eletroquímica. Entretanto, o prego será corroído levando eventualmente a canaleta ao chão!

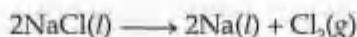
PRATIQUE

Com base nos potenciais-padrão de redução na Tabela 20.1, quais dos seguintes metais forneceriam a proteção catódica ao ferro: Al, Cu, Ni, Zn?

Resposta: Al, Zn.

20.9 Eletrólise

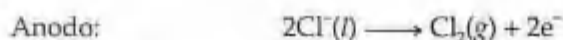
As células voltaicas são baseadas nas reações de oxirredução espontâneas. Contrariamente, é possível usar a energia elétrica para fazer com que reações redox não espontâneas ocorram. Por exemplo, a eletricidade pode ser usada para decompor o cloreto de sódio fundido em seus elementos componentes:

$$2NaCl(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

Tais processos, produzidos por uma fonte externa de energia elétrica, são chamados **reações de eletrólise** e ocorrem em **células eletrolíticas**.

Uma célula eletrolítica consiste em dois eletrodos em um sal fundido ou uma solução. Uma bateria ou qualquer outra fonte de corrente elétrica direta age como bomba de elétrons dentro de um eletrodo e puxando-os do outro eletrodo. Exatamente como em células voltaicas, o eletrodo onde ocorre redução é chamado catodo e o eletrodo onde ocorre oxidação é chamado anodo. Na eletrólise de NaCl fundido, mostrada na Figura 20.28, os íons Na^+ pegam elétrons e são reduzidos a Na no catodo. À medida que os íons Na^+ próximos do catodo são esgotados, íons Na^+ adicionais migram para ele. Analogamente, existe um movimento líquido de íons Cl^- para o anodo, onde eles são oxidados. As reações do eletrodo para a eletrólise de NaCl fundido são resumidas como segue:

$$\text{Catodo: } 2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(l)$$

$$\text{Anodo: } 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

$$2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

Observe a maneira na qual a fonte de voltagem está conectada aos eletrodos na Figura 20.28. Em uma célula voltaica (ou qualquer outra fonte de corrente direta), os elétrons movem-se do terminal negativo (Figura 20.6). Portanto, o eletrodo da célula eletrolítica conectado ao terminal negativo da fonte de voltagem é o catodo da célula; ele recebe elétrons usados para reduzir a substância. Os elétrons removidos durante o processo de oxidação no anodo migram para o terminal positivo da fonte de voltagem, assim completando o circuito da célula.

A eletrólise de sais fundidos é um importante processo industrial para a produção de metais ativos, como sódio e alumínio. Teremos mais a dizer sobre eles no Capítulo 23, quando abordaremos como os minérios são refinados em metais.

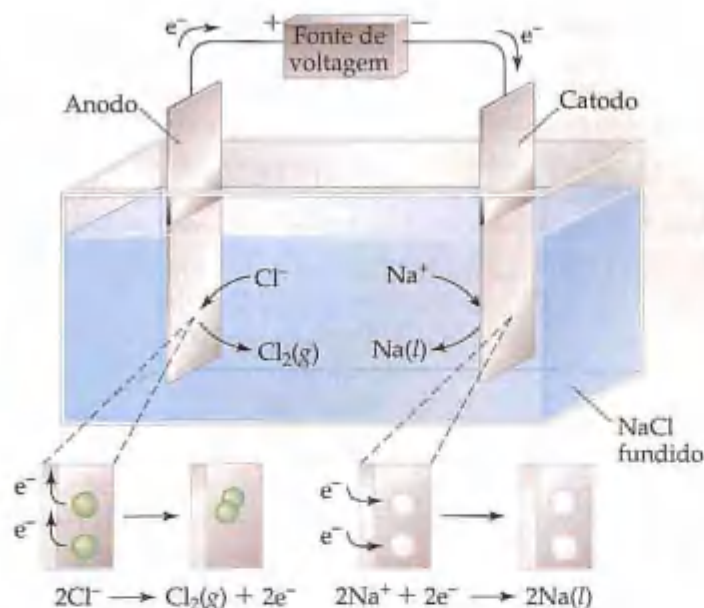
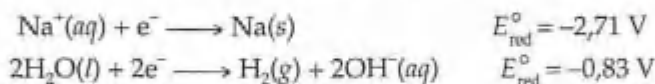



Figura 20.28 Eletrólise de cloreto de sódio fundido. Os íons Cl^- são oxidados a $Cl_2(g)$ no anodo, e os íons Na^+ são reduzidos a $Na(l)$ no catodo.

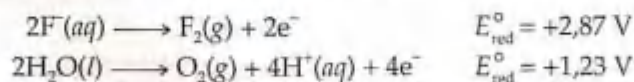
Eletrólise de soluções aquosas

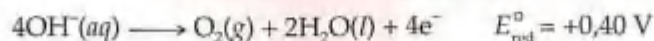
Por causa dos altos pontos de fusão das substâncias iônicas, a eletrólise de sais fundidos necessita de altas temperaturas. (Seção 11.8) Obtemos os mesmos produtos se fizermos a eletrólise de solução aquosa de um sal em vez de fazer do sal fundido? A eletrólise de uma solução aquosa é complicada pela presença da água, porque temos de considerar se a água é oxidada (para formar O_2) ou reduzida (para formar H_2) em vez dos íons do sal.

Suponha que coloquemos uma solução aquosa de NaF em uma célula eletrolítica. Os possíveis reagentes na célula são Na^+, F^- e H_2O. Tanto Na^+ quanto H_2O podem ser reduzidos, mas F^- não pode ser reduzido porque o íon fluoreto não pode ganhar elétrons adicionais. Assim, as reações possíveis no catodo são:

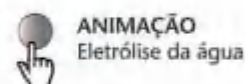
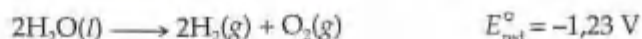
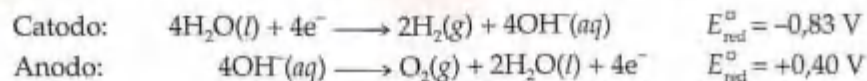
$$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ_{red} = -2{,}71\text{ V}$$
$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ_{red} = -0{,}83\text{ V}$$

Lembre-se de que quanto mais positivo (ou menos negativo) o valor de E°_{red}, mais favorável é a redução. (Seção 20.4) Portanto, a redução de H_2O em H_2 é muito mais favorável que a redução de Na^+ em Na. O gás hidrogênio é produzido no catodo.

F^- ou H_2O devem ser oxidados no anodo porque Na^+ não pode perder mais elétrons.

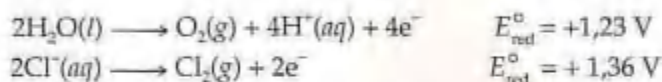
$$2F^-(aq) \longrightarrow F_2(g) + 2e^- \qquad E^\circ_{red} = +2{,}87\text{ V}$$
$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ_{red} = +1{,}23\text{ V}$$

Em virtude de a oxidação ser o inverso da redução, quanto mais negativo (ou menos positivo) o valor de E°_{red}, mais favorável será a oxidação. Assim, é muito mais fácil oxidar H_2O que F^-. Na realidade, é mais fácil ainda oxidar $OH^-(aq)$ produzido no catodo.

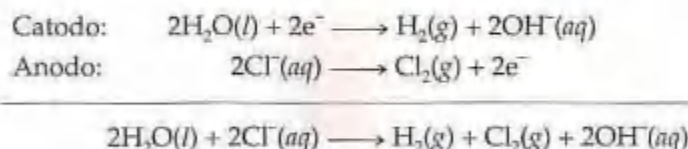
$$4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \qquad E^\circ_{red} = +0{,}40\text{ V}$$

Independentemente do fato de H_2O ou OH^- ser oxidado, $O_2(g)$ é produzido no anodo em vez de $F_2(g)$. Portanto, a eletrólise de NaF(*aq*) funciona apenas para a redução de H_2O. NaF(*aq*) serve apenas como um eletrólito para permitir que a corrente seja conduzida pela célula eletrolítica.

Podemos usar a Equação 20.8 para calcular a fem mínima necessária para preceder a eletrólise.

$$\begin{array}{lll} \text{Catodo:} & 4H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 2H_2(g) + 4OH^-(aq) & E^\circ_{red} = -0{,}83\text{ V} \\ \text{Anodo:} & 4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- & E^\circ_{red} = +0{,}40\text{ V} \\ \hline & 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) & E^\circ_{red} = -1{,}23\text{ V} \end{array}$$

Observe que $E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{red}$ (catodo) – E°_{red} (anodo) é negativo, logo o processo não é espontâneo e deve ser dirigido por uma fonte de energia externa.

A eletrólise de NaCl(*aq*) leva a um resultado um tanto quanto inesperado. No catodo H_2O é reduzido a H_2 como com NaF(*aq*). As reações possíveis no anodo são a oxidação de $H_2O(l)$ ou a oxidação de $Cl^-(aq)$.

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\circ}_{red} = +1{,}23 \text{ V}$$
$$2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \qquad E^{\circ}_{red} = +1{,}36 \text{ V}$$

Com base nos valores de E°_{red}, esperaríamos que $H_2O(l)$ fosse oxidado em vez de Cl^-. Entretanto, os experimentos mostram que Cl^- é normalmente oxidado em vez de H_2O. Esse resultado contra-intuititvo ocorre por causa da cinética do processo do eletrodo — em síntese, mesmo que a oxidação de H_2O seja *termodinamicamente* favorecida, a energia de ativação para a oxidação de Cl^- é mais baixa, logo ela é *cineticamente* favorecida. (Seção 14.5) As reações de célula observadas para a eletrólise de NaCl(*aq*) são resumidas como segue:

$$\text{Catodo:} \quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$
$$\text{Anodo:} \quad 2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$
$$2H_2O(l) + 2Cl^-(aq) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(aq)$$

Esse processo eletrolítico é industrialmente significativo porque os produtos — H_2, Cl_2 e NaOH — são substâncias comerciais importantes.

COMO FAZER 20.16

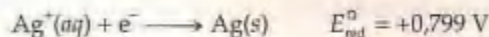
A eletrólise de AgF(*aq*) em um meio ácido leva à formação de prata metálica e gás oxigênio. **(a)** Escreva a semi-reação que ocorre em cada eletrodo. **(b)** Calcule a fem externa mínima necessária para que esse processo ocorra sob condições-padrão.

Solução

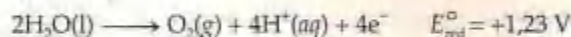
Análise: diz-se que a eletrólise de uma solução aquosa de AgF produz Ag e O_2 e pede-se escrever as semi-reações e calcular a fem mínima necessária para o processo.

Planejamento: quando uma solução aquosa de um composto iônico for eletrolisada, os reagentes são H_2O e os íons de soluto (nesse caso Ag^+ e F^-). Como os produtos são Ag e O_2, os reagentes devem ser Ag^+ e H_2O. Escrever as semi-reações para esses processos revela qual é a oxidação e qual é a redução; em decorrência, qual ocorre no anodo e qual ocorre no catodo. A fem mínima é encontrada usando a Equação 20.8 para calcular o potencial-padrão da célula.

Resolução: (a) O catodo é o eletrodo onde ocorre a redução. Como $Ag^+(aq)$ é reduzido a Ag(*s*), a semi-reação é a seguinte:

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E^{\circ}_{red} = +0{,}799 \text{ V}$$

O potencial-padrão de redução para a redução de Ag^+ é mais positivo que para a redução de $H_2O(l)$ a $H_2(g)$ (E°_{red} = –0,83 V) ou de $H^+(aq)$ a $H_2(g)$ (E°_{red} = 0,0 V). Quanto mais positivos os valores de E°_{red}, mais favorável a redução. Assim Ag^+ é a espécie mais favorável para a redução na solução.

As possíveis semi-reações do anodo são a oxidação de F^- a F_2 ou a oxidação de H_2O a O_2. (Em virtude de a solução ser ácida, espera-se que a concentração de OH^- seja pequena, logo não consideraremos a oxidação de OH^-.) O problema afirma que $O_2(g)$ é produzido, logo a reação do anodo é:

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\circ}_{red} = +1{,}23 \text{ V}$$

Como observado anteriormente na abordagem da eletrólise de NaF(*aq*), a oxidação de H_2O é mais favorável que a oxidação de F^-.

(b) A fem padrão da célula é:

$$E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{red}(\text{catodo}) - E^{\circ}_{red}(\text{anodo}) = (+0{,}799 \text{ V}) - (+1{,}23 \text{ V}) = -0{,}43 \text{ V}$$

Uma vez que a fem da célula é negativa, uma fem externa de no mínimo +0,43 V deve ser fornecida para forçar a ocorrência de eletrólise.

PRATIQUE

A eletrólise de $CuCl_2(aq)$ produz Cu(*s*) e $Cl_2(g)$. Qual é a fem externa mínima necessária para dirigir essa eletrólise sob condições-padrão?

Resposta: +1,02 V

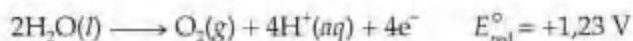
Eletrólise com eletrodos ativos

Até aqui na abordagem de eletrólise, temos encontrado apenas eletrodo *inertes;* eles não sofrem reação, mas servem meramente como a superfície onde a oxidação e a redução ocorrem. Entretanto, várias aplicações práticas da eletroquímica são baseadas nos eletrodos *ativos* — eletrodos que participam do processo de eletrólise. A *galvanoplastia*, por exemplo, usa a eletrólise para depositar uma fina camada de metal em outro para melhorar o aspecto visual ou a resistência à corrosão (Figura 20.29). Podemos ilustrar os princípios da eletrólise com eletrodos ativos descrevendo como galvanizar o níquel em um pedaço de aço.

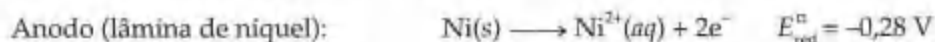
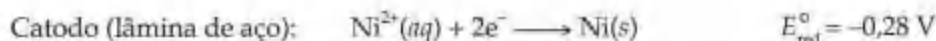
A Figura 20.30 ilustra a célula eletrolítica para o experimento de galvanoplastia. O anodo da célula é uma lâmina de níquel metálico, e o catodo é a peça de aço que será galvanizada. Os eletrodos são imersos em uma solução de $NiSO_4(aq)$. O que acontece nos eletrodos quando uma fonte de voltagem externa é ligada? A redução ocorrerá no catodo. O potencial-padrão de redução de Ni^{2+} ($E^\circ_{red} = -0,28$ V) é menos negativo que o de H_2O ($E^\circ_{red} = -0,83$ V), logo Ni^{2+} será preferencialmente reduzido no catodo.

No anodo precisamos considerar quais substâncias podem ser oxidadas. Para a solução de $NiSO_4(aq)$, apenas o solvente H_2O é facilmente oxidado porque nem Ni^{2+} nem SO_4^{2-} podem ser oxidados (ambos já têm seus elementos nos estados de oxidação mais altos possíveis). Entretanto, os átomos de Ni no anodo podem sofrer oxidação. Portanto, os dois processos possíveis são:

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\circ_{red} = +1,23 \text{ V}$$

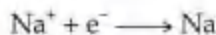
$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E^\circ_{red} = -0,28 \text{ V}$$

Uma vez que ambas as semi-reações são de oxidação, a mais favorecida será aquela com menor valor de E°_{red}. Conseqüentemente, esperamos que Ni(*s*) seja oxidado no anodo. Podemos resumir as reações do eletrodo como segue:

$$\text{Catodo (lâmina de aço):} \quad Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E^\circ_{red} = -0,28 \text{ V}$$

$$\text{Anodo (lâmina de níquel):} \quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E^\circ_{red} = -0,28 \text{ V}$$

Se observarmos a reação total, parece que nada aconteceu. Entretanto, durante a eletrólise transferimos os átomos de Ni do anodo de Ni para o catodo de aço, galvanizando o eletrodo de aço com uma fina camada de átomos de níquel. A fem padrão para a reação total é $E^\circ_{cel} = E^\circ_{red}\text{(catodo)} - E^\circ_{red}\text{(anodo)} = 0$ V. Apenas uma pequena fem é necessária para fornecer o 'empurrão' para transferir os átomos de níquel de um eletrodo para outro. No Capítulo 23 exploraremos mais a utilidade da eletrólise com eletrodos ativos como meio de purificação de metais brutos.

Aspectos quantitativos da eletrólise

A estequiometria de uma semi-reação mostra quantos elétrons são necessários para atingir um processo eletrolítico. Por exemplo, a redução de Na^+ em Na é um processo de um elétron:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

(a)

(b)

Figura 20.29 Galvanoplastia de utensílios de prata. (a) A prataria é retirada do banho de galvanoplastia. (b) O produto final polido.

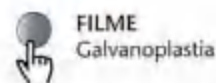
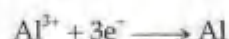
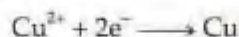



Figura 20.30 Célula eletrolítica com um eletrodo de metal ativo. O níquel dissolve-se do anodo para formar $Ni^{2+}(aq)$. No catodo o $Ni^{2+}(aq)$ é reduzido e forma uma 'placa' no catodo.

Portanto, 1 mol de elétrons depositará 1 mol de Na metálico; 2 mols de elétrons depositarão 2 mols de Na metálico, e assim por diante. Analogamente, 2 mols de elétrons são necessários para produzir 1 mol de cobre a partir de Cu^{2+}, e 3 mols de elétrons são necessários para produzir 1 mol de alumínio a partir de Al^{3+}.

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

Para qualquer semi-reação, a quantidade de uma substância reduzida ou oxidada em uma célula eletrolítica é diretamente proporcional ao número de elétrons transmitidos à célula.

A quantidade de carga que passa pelo circuito elétrico, como aquele em uma célula eletrolítica, é geralmente medida em *coulombs*. Como observado na Seção 20.5, a carga em 1 mol de elétrons é 96.500 C (1 faraday).

$$1\ F = 96.500\ C/mol\ de\ e^-$$

Um coulomb é a quantidade de carga passando em um ponto em um circuito em 1 s quando a corrente for 1 ampère (A).[5] Conseqüentemente, o número de coulombs que passa através de uma célula pode ser obtido multiplicando-se a amperagem pelo tempo em segundos.

$$\text{Coulombs} = \text{ampères} \times \text{segundos} \quad [20.20]$$

A Figura 20.31 mostra como as quantidades das substâncias produzidas ou consumidas estão relacionadas à quantidade de carga elétrica usada. A mesma relação pode também ser aplicada às células voltaicas.

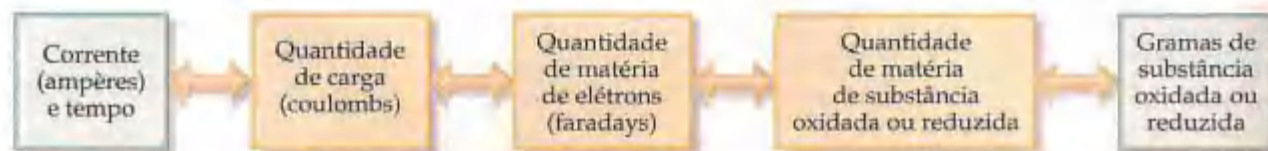



Figura 20.31 Etapas que relacionam a quantidade de carga elétrica usada na eletrólise às quantidades de substâncias oxidadas ou reduzidas.

COMO FAZER 20.17

Calcule a massa em gramas de alumínio produzida em 1,00 h pela eletrólise de $AlCl_3$ fundido se a corrente elétrica é 10,0 A.

Solução

Análise: diz-se que $AlCl_3$ foi eletrolisado para formar Al e pede-se calcular a massa em gramas de Al produzida em 1,00 h com 10,0 A.

Planejamento: a Figura 20.31 fornece um mapa da rota do problema. Primeiro, o produto da amperagem pelo tempo em segundos fornece o número de coulombs de carga elétrica usada (Equação 20.20). Em segundo lugar, os coulombs podem ser convertidos em faradays ($1\ F = 96.500\ C/mol\ de\ e^-$), que nos diz a quantidade de matéria de elétrons fornecida. Em terceiro lugar, a redução de 1 mol de Al^{3+} em Al requer 3 mols de elétrons. Conseqüentemente, podemos usar a quantidade de matéria de elétrons para calcular a quantidade de matéria de Al metálico que ele produz. Finalmente, convertemos quantidade de matéria de Al em gramas.

Resolução: inicialmente, calculamos os coulombs de carga elétrica que passam pela célula eletrolítica:

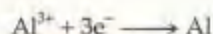
$$\text{Coulombs} = \text{ampères} \times \text{segundos}$$
$$= (10{,}0\ A)(1{,}00\ h)\left(\frac{3.600\ s}{1\ h}\right)\left(\frac{1\ C}{1\ A\ s}\right) = 3{,}60 \times 10^4\ C$$

Em segundo lugar, calculamos a quantidade de matéria de elétrons (o número de faradays de carga elétrica) que passa pela célula:

$$\text{Quantidade de matéria de } e^- = (3{,}60 \times 10^4\ C)\left(\frac{1\ mol\ de\ e^-}{96.500\ C}\right) = 0{,}373\ mol\ de\ e^-$$

5 Contrariamente, a corrente é a taxa de fluxo de eletricidade. Um ampère (normalmente designado por 1 A) é a corrente associada ao fluxo de 1 C que passa em um ponto em cada segundo.

Em terceiro lugar, relacionamos a quantidade de matéria de elétrons à quantidade de matéria de alumínio formada usando a semi-reação de redução de Al^{3+}:

$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

Assim, são necessários 3 mols de elétrons (3 *F* de carga elétrica) para formar 1 mol de Al:

$$\text{Quantidade de matéria de Al} = (0{,}373 \text{ mol de } e^-)\left(\frac{1 \text{ mol de Al}}{3 \text{ mols de } e^-}\right) = 0{,}124 \text{ mol de Al}$$

Finalmente, convertemos quantidade de matéria em gramas:

$$\text{Gramas de Al} = (0{,}124 \text{ mol de Al})\left(\frac{27{,}0 \text{ g de Al}}{1 \text{ mol de Al}}\right) = 3{,}36 \text{ g de Al}$$

Uma vez que cada etapa envolve uma multiplicação por um novo fator, as etapas podem ser combinadas em uma única seqüência de fatores:

$$\text{Gramas de Al} = (3{,}60 \times 10^4 \text{ C})\left(\frac{1 \text{ mol de } e^-}{96.500 \text{ C}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de Al}}{3 \text{ mols de } e^-}\right)\left(\frac{27{,}0 \text{ g de Al}}{1 \text{ mol de Al}}\right) = 3{,}36 \text{ g de Al}$$

PRATIQUE

(a) A semi-reação de formação do magnésio metálico com a eletrólise de $MgCl_2$ fundido é $Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$. Calcule a massa de magnésio formada com a passagem de uma corrente de 60,0 A por um período de $4{,}00 \times 10^3$ s. **(b)** Quantos segundos seriam necessários para produzir 50,0 g de Mg a partir de $MgCl_2$ se a corrente for 100,0 A?

Respostas: **(a)** 30,2 g de Mg; **(b)** $3{,}97 \times 10^3$ s.

Trabalho elétrico

Já vimos que um valor positivo de *E* está associado a um valor negativo para a variação da energia livre e, portanto, com um processo espontâneo. Sabemos também que, para qualquer processo espontâneo, ΔG é uma medida do trabalho máximo útil, $w_{máx}$, que pode ser extraído do processo: $\Delta G = w_{máx}$. (Seção 19.5) Como $\Delta G = -nFE$, o trabalho elétrico útil máximo obtido a partir de uma célula voltaica é:

$$w_{máx} = -nFE \qquad [20.21]$$

A fem da célula, *E*, é um número positivo para uma célula voltaica, logo $w_{máx}$ será um número negativo para uma célula voltaica. O trabalho realizado *por* um sistema *na* sua vizinhança é indicado pelo sinal negativo de w. (Seção 5.2) Assim, o valor negativo de $w_{máx}$ significa que uma célula voltaica realiza trabalho em sua vizinhança.

Em uma célula eletrolítica usamos uma fonte externa de energia para realizar um processo eletroquímico não espontâneo. Nesse caso, ΔG é positivo e E_{cel} é negativo. Para forçar a ocorrência do processo, precisamos aplicar um potencial externo, E_{ext}, que deve ser maior em módulo do que E_{cel} : $E_{ext} > -E_{cel}$. Por exemplo, se um processo espontâneo tem $E_{cel} = -0{,}9$ V, então o potencial externo E_{ext} deve ser maior que 0,9 V para que o processo se efetue.

Quando um potencial externo E_{ext} é aplicado a uma célula, as vizinhanças estão realizando trabalho no sistema. A quantidade de trabalho realizada é dada por:

$$w = nFE_{ext} \qquad [20.22]$$

Diferentemente da Equação 20.21, não existe sinal de menos na Equação 20.22. O trabalho calculado na Equação 20.22 será um número positivo porque as vizinhanças estão realizando trabalho no sistema. A grandeza n na Equação 20.22 é a quantidade de matéria de elétrons forçada no sistema pelo potencial externo. O produto $n \times F$ é a carga elétrica total fornecida ao sistema por uma fonte externa de eletricidade.

O trabalho elétrico pode ser expresso em unidades de energia de watts multiplicadas pelo tempo. O **watt** (W) é uma unidade de potência elétrica (isto é, a taxa de gasto de energia).

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$$

Assim, um watt-segundo é um joule. A unidade empregada pelos utensílios elétricos é o quilowatt-hora (kWh), igual a $3{,}6 \times 10^6$ J.

$$1 \text{ kWh} = (1.000 \text{ W})(1 \text{ h})\left(\frac{3.600 \text{ s}}{1 \text{ h}}\right)\left(\frac{1 \text{ J/s}}{1 \text{ W}}\right) = 3{,}6 \times 10^6 \text{ J} \qquad [20.23]$$

Usando essas considerações, podemos calcular o trabalho máximo alcançável a partir das células voltaicas e o trabalho mínimo necessário realiza as reações eletrolíticas desejadas.

COMO FAZER 20.18

Calcule o número de quilowatts-hora de eletricidade necessários para produzir $1,0 \times 10^3$ kg de alumínio pela eletrólise de Al^{3+} se a fem aplicada for 4,50 V.

Solução

Análise: dadas a massa de alumínio produzida a partir de Al^{3+} e a voltagem aplicada, pede-se calcular a energia, em quilowatt-hora, necessária para a redução.

Planejamento: a partir da massa de Al, podemos calcular primeiro a quantidade de matéria de Al, depois o número de coulombs necessários para obter aquela massa. Podemos usar a Equação 20.22 ($w = nFE_{ext}$), onde nF é a carga total em coulombs e E_{ext} é o potencial aplicado, 4,50 V.

Resolução: primeiro, precisamos calcular nF, o número de coulombs necessários.

$$\text{Coulombs} = (1{,}00 \times 10^3 \text{ kg de Al})\left(\frac{1.000 \text{ g de Al}}{1 \text{ kg de Al}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de Al}}{27{,}0 \text{ g de Al}}\right)\left(\frac{3\,F}{1 \text{ mol de Al}}\right)\left(\frac{96.500 \text{ C}}{1\,F}\right)$$

$$= 1{,}07 \times 10^{10} \text{ C}$$

Podemos agora empregar a Equação 20.22 para calcular w. Ao fazermos isso, devemos aplicar vários fatores de conversão, incluindo a Equação 20.23, que fornece a conversão entre o quilowatt-hora e o joules:

$$\text{Quilowatt-hora} = (1{,}07 \times 10^{10} \text{ C})(4{,}50 \text{ V})\left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C V}}\right)\left(\frac{1 \text{ kWh}}{3{,}6 \times 10^6 \text{ J}}\right)$$

$$= 1{,}34 \times 10^4 \text{ kWh}$$

Comentário: essa quantidade de energia não inclui a energia usada para extrair, transportar e processar o minério de alumínio nem para manter o banho de eletrólise fundido durante a eletrólise. Uma célula eletrolítica típica usada para reduzir o minério de alumínio em alumínio metálico tem apenas 40% de eficiência, com 60% da energia elétrica sendo dissipada como calor. Portanto, é necessário algo em torno de 33 kWh de eletricidade para produzir 1 kg de alumínio. A indústria de alumínio consome aproximadamente 2% da energia elétrica gerada nos Estados Unidos. Uma vez que isso é usado principalmente para reduzir o alumínio, reciclar esse metal economiza grandes quantidades de energia.

PRATIQUE

Calcule o número de quilowatts-hora de eletricidade necessários para produzir 1,00 kg de Mg a partir da eletrólise de $MgCl_2$ fundido se a fem aplicada for 5,00 V. Suponha que o processo tenha 100% de eficiência.

Resposta: 11,0 kWh

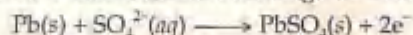
COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

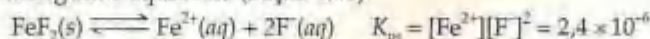
K_{ps} a 298 K para fluoreto de ferro(II) é $2{,}4 \times 10^{-6}$. **(a)** Escreva a semi-reação que fornece os prováveis produtos da redução de dois elétrons de $FeF_2(s)$ em água. **(b)** Use o valor de K_{ps} e o potencial-padrão de redução de $Fe^{2+}(aq)$ para calcular o potencial-padrão de redução para a semi-reação do item (a). **(c)** Racionalize a diferença no potencial-padrão de redução para a semi-reação do item (a) com aquela para $Fe^{2+}(aq)$.

Solução **(a)** O fluoreto de ferro(II) é uma substância iônica que consiste em íons Fe^{2+} e F^-. Pede-se determinar onde dois elétrons poderiam ser adicionados a FeF_2. Não podemos visualizar a adição de dois elétrons aos íons F^- para formar F^{3-}, logo parece provável que poderíamos reduzir os íons Fe^{2+} em Fe(*s*). Em conseqüência, supomos a seguinte semi-reação:

$$FeF_2(s) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) + 2F^-(aq)$$

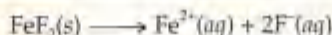
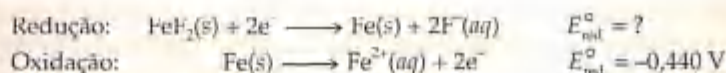
Em geral, a redução de uma substância iônica forma a espécie reduzida do cátion do sal. Vimos um exemplo desse tipo de reação ao inverso para a reação do anodo durante a descarga da bateria de chumbo e ácido:

$$Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$$

(b) O valor de K_{ps} refere-se ao seguinte equilíbrio (Seção 17.4):

$$FeF_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \qquad K_{ps} = [Fe^{2+}][F^-]^2 = 2{,}4 \times 10^{-6}$$

Para relacionar esse valor ao potencial-padrão de redução no item (a), primeiro precisamos reconhecer que podemos escrever a reação em equilíbrio como a soma de duas semi-reações. A etapa de redução é a reação do item (a), e a etapa de oxidação é a oxidação de Fe(*s*) a $Fe^{2+}(aq)$.

Redução: $FeF_2(s) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) + 2F^-(aq)$ $E^\circ_{red} = ?$

Oxidação: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ $E^\circ_{red} = -0{,}440$ V

$$FeF_2(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

Observe que escrevemos as expressões para os valores de E°_{red} para as duas semi-reações. O valor para a etapa de redução é o que procuramos; o valor para a etapa de oxidação é obtido no Apêndice E.

Em segundo lugar, podemos relacionar o valor de K_{ps} à fem padrão, E°, usando a Equação 20.18. De acordo com as semi-reações, $n = 2$, logo:

$$\log K_{ps} = \frac{2E^\circ}{0{,}0592}$$

Resolvendo para E°:

$$E^\circ = \tfrac{1}{2}(0{,}0592)(\log K_{ps}) = \tfrac{1}{2}(0{,}0592)(\log 2{,}4 \times 10^{-6})$$
$$= \tfrac{1}{2}(0{,}0592)(-5{,}62) = -0{,}166 \text{ V}$$

Assim, o valor muito pequeno de K_{ps} corresponde a um valor negativo de E°. Finalmente, podemos calcular o valor de E° a partir de E°_{red} para as semi-reações, usando a Equação 20.10. A partir disso, podemos encontrar o valor de E°_{red} para a a redução de FeF_2:

$$E^\circ = E^\circ_{red}(\text{processo de redução}) - E^\circ_{red}(\text{processo de oxidação})$$
$$-0{,}166 \text{ V} = E^\circ_{red}(\text{processo de redução}) - (-0{,}440 \text{ V})$$
$$E^\circ_{red}(\text{processo de redução}) = (-0{,}440 \text{ V}) + (-0{,}166 \text{ V}) = -0{,}606 \text{ V}$$

(c) O potencial-padrão de redução para FeF_2 (–0,606 V) é mais negativo do que aquele para Fe^{2+} (–0,440 V), logo a redução de FeF_2 é um processo menos favorável. Quando FeF_2 é reduzido, não apenas reduz os íons Fe^{2+}, mas também quebra o sólido iônico. Como essa energia adicional deve ser superada, a redução de FeF_2 é menos favorável do que a redução de Fe^{2+}.

Resumo e termos-chave

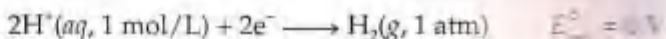
Introdução e Seção 20.1 Neste capítulo nos detivemos na **eletroquímica**, ramo da química que relaciona a eletricidade com as reações químicas. A eletroquímica envolve reações de oxirredução, também chamadas reações redox. Essas reações envolvem uma variação no estado de oxidação de um ou mais elementos. Em toda reação de oxirredução uma substância é oxidada (seu estado de oxidação aumenta) e uma substância é reduzida (seu estado de oxidação diminui). A substância oxidada é chamada **agente redutor**, ou **redutor**, porque ela provoca redução de alguma outra substância. Analogamente, a substância reduzida é chamada **agente oxidante**, ou **oxidante**, uma vez que ela provoca a oxidação de alguma outra substância.

Seção 20.2 Uma reação de oxirredução pode ser balanceada dividindo-se a reação em duas **semi-reações**, uma para a oxidação e outra para a redução. Uma semi-reação é uma equação química balanceada que inclui os elétrons. Nas semi-reações de oxidação os elétrons estão do lado dos produtos (direita) na reação; podemos visualizar que esses elétrons são transferidos de uma substância quando ela é oxidada. Nas semi-reações os elétrons estão do lado dos reagentes (esquerda) na reação. Cada semi-reação é balanceada separadamente, e as duas são unidas com os coeficientes apropriados para balancear os elétrons em cada lado da equação.

Seção 20.3 Uma **célula voltaica** (ou **galvânica**) usa uma reação de oxirredução espontânea para gerar eletricidade. Em uma célula voltaica as semi-reações de oxidação e redução geralmente ocorrem em compartimentos separados. Cada compartimento tem uma superfície sólida chamada eletrodo, onde a semi-reação ocorre. O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado **anodo**; a redução ocorre no **catodo**. Os elétrons liberados no anodo fluem pelo circuito externo (onde eles realizam trabalho elétrico) para o catodo. A neutralidade elétrica na solução é mantida pela migração de íons entre os dois compartimentos por um dispositivo como uma ponte salina.

Seção 20.4 Uma célula voltaica gera uma **força eletromotriz (fem)** que movimenta os elétrons do anodo para o catodo pelo circuito externo. A origem da fem é uma diferença na energia potencial elétrica dos dois eletrodos na célula. A fem de uma célula é chamada **potencial da célula**, E_{cel}, e é medida em volts. O potencial da célula sob condições-padrão é chamado de **fem padrão** ou **potencial-padrão da célula** e é denominado E°_{cel}.

Um **potencial-padrão de redução**, E°_{red}, pode ser atribuído para uma semi-reação individual. Isso é atingido quando se compara o potencial da semi-reação àquele do **eletrodo-padrão de hidrogênio** (EPH), definido para ter $E^\circ_{red} = 0$ V e baseado na seguinte semi-reação:

$$2H^+(aq, 1 \text{ mol/L}) + 2e^- \longrightarrow H_2(g, 1 \text{ atm}) \qquad E^\circ_{red} = 0 \text{ V}$$

O potencial-padrão da célula de uma célula voltaica é a diferença entre os potenciais-padrão de redução das semi-reações que ocorrem no catodo e no anodo: E°_{cel} = E°_{red}(catodo) − E°_{red}(anodo). O valor do E°_{cel} é positivo para uma célula voltaica.

Para uma semi-reação de redução, E°_{red} é uma medida da tendência de a redução ocorrer; quanto mais positivo o valor para E°_{red}, maior a tendência de a substância ser reduzida. Portanto, E°_{red} fornece uma medida da força oxidante de uma substância. O flúor (F_2) tem o valor mais positivo de E°_{red} e é o agente oxidante mais forte. As substâncias que são agentes oxidantes fortes levam a produtos que são agentes redutores fracos, e vice-versa.

Seção 20.5 A fem, E, está relacionada com a variação na energia livre de Gibbs, ΔG: $\Delta G = -nFE$, onde n é o número de elétrons transferidos durante o processo de redução e F é uma unidade chamada de faraday. O faraday é a quantidade de carga em 1 mol de elétrons: 1 F = 96.500 C/mol. Como E está relacionado ao ΔG, o sinal de E indica se um processo redox é espontâneo: $E > 0$ indica um processo espontâneo, e $E < 0$ indica um processo não espontâneo.

Seção 20.6 A fem de uma reação redox varia com a temperatura e com as concentrações dos reagentes e produtos. A **equação de Nernst** relaciona a fem sob condições não-padrão e o quociente de reação Q:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF)\ln Q = E^{\circ} - (0{,}0592/n)\log Q$$

O fator 0,0592 é válido quando T = 298 K. Uma **pilha de concentração** é uma célula voltaica na qual a mesma semi-reação ocorre tanto no anodo quanto no catodo, mas com diferentes concentrações dos reagentes em cada compartimento.

No equilíbrio, $Q = K_{eq}$ e $E = 0$. A fem padrão está conseqüentemente relacionada com a constante de equilíbrio. A 298 K, a relação é:

$$\log K_{eq} = nE^{\circ}/0{,}0592$$

Seção 20.7 Uma **bateria ou pilha** é uma fonte de energia eletroquímica fechada que contém uma ou mais células voltaicas. As baterias são baseadas em uma variedade de diferentes reações redox. Várias baterias ou pilhas comuns foram abordadas. A bateria de chumbo e ácido, a bateria de níquel–cádmio, a bateria níquel-hidreto metálico e a bateria de íon lítio são exemplos de baterias recarregáveis. A pilha seca alcalina comum não é recarregável. As **células de combustível** são células voltaicas que utilizam reações redox envolvendo combustíveis convencionais, como H_2 e CH_4.

Seção 20.8 Os princípios eletroquímicos ajudam-nos a entender a **corrosão**, reações redox indesejáveis nas quais um metal é atacado por alguma substância em seu ambiente. A corrosão do ferro em ferrugem é provocada pela presença de água e oxigênio, e é acelerada pela presença de eletrólitos, como os sais nas ruas. A proteção de um metal que o coloca em contato com outro metal que sofre oxidação mais facilmente é chamada **proteção catódica**. O ferro galvanizado, por exemplo, é revestido com uma fina camada de zinco; porque o zinco é mais facilmente oxidado que o ferro, o zinco funciona como um anodo de sacrifício na reação redox.

Seção 20.9 Uma **reação de eletrólise**, realizada em uma **célula eletrolítica**, emprega uma fonte externa de eletricidade para dirigir uma reação eletroquímica não espontânea. O terminal negativo da fonte externa é conectado ao catodo da célula, e o terminal positivo ao anodo. O meio que transporta a corrente na célula eletrolítica pode ser um sal fundido ou uma solução de eletrólito. Os produtos da eletrólise podem geralmente ser previstos comparando os potenciais de redução associados aos possíveis processos de oxidação e redução. Os eletrodos em uma célula eletrolítica podem ser ativos, o que significa que o eletrodo pode estar envolvido na reação de eletrólise. Os eletrodos ativos são importantes na galvanoplastia e nos processos metalúrgicos.

A quantidade de substâncias formadas durante a eletrólise pode ser calculada considerando o número de elétrons envolvidos na reação redox e a quantidade de carga elétrica que passa na célula. A quantidade máxima de trabalho elétrico produzido por uma célula voltaica é determinada pelo produto da carga fornecida nF, pela fem, E: $w_{max} = nFE$. O trabalho realizado em uma eletrólise é dado por $w = nFE_{ext}$, onde E_{ext} é o potencial externo aplicado. O **watt** é a unidade de potência: 1 W = 1 J/s. O trabalho elétrico é normalmente medido em quilowatts-hora.

Exercícios

Reações de oxirredução

20.1 **(a)** O que significa o termo *oxidação*? **(b)** Em qual lado de uma semi-reação de oxidação os elétrons aparecem? **(c)** O que significa o termo *oxidante*?

20.2 **(a)** O que significa o termo *redução*? **(b)** Em qual lado de uma semi-reação de redução os elétrons aparecem? **(c)** O que significa o termo *redutor*?

20.3 Em cada uma das seguintes equações de oxirredução balanceadas, identifique os elementos que sofrem variações no número de oxidação e indique o valor da variação em cada caso.

(a) $I_2O_5(s) + 5CO(g) \longrightarrow I_2(s) + 5CO_2(g)$

(b) $2Hg^{2+}(aq) + N_2H_4(aq) \longrightarrow 2Hg(l) + N_2(g) + 4H^+(aq)$

(c) $3H_2S(aq) + 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \longrightarrow 3S(s) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$

(d) $Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2O_2(aq) + 2ClO_2(aq) \longrightarrow Ba(ClO_2)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g)$

20.4 Indique se as seguintes equações balanceadas envolvem oxirredução. Caso envolvam, identifique os elementos que sofrem variações no número de oxidação.
(a) $PBr_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3HBr(aq)$
(b) $NaI(aq) + 3HOCl(aq) \longrightarrow NaIO_3(aq) + 3HCl(aq)$
(c) $3SO_2(g) + 2HNO_3(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 3H_2SO_4(aq) + 2NO(g)$
(d) $2H_2SO_4(aq) + 2NaBr(s) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$

20.5 A 900 °C o vapor de tetracloreto de titânio reage com magnésio fundido para formar titânio metálico sólido e cloreto de magnésio fundido. **(a)** Escreva uma equação balanceada para esta reação. **(b)** Qual substância é o redutor e qual é o oxidante?

20.6 A hidrazina (N_2H_4) e o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) formam uma mistura auto-ignitora que tem sido utilizada como propulsor de foguetes. Os produtos da reação são N_2 e H_2O. **(a)** Escreva uma equação química balanceada para essa reação. **(b)** Qual substância funciona como agente redutor e qual funciona como agente oxidante?

20.7 Complete e faça o balanceamento das seguintes semi-reações. Em cada caso, indique se ocorre oxidação ou redução.
(a) $Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq)$
(b) $TiO_2(s) \longrightarrow Ti^{2+}(aq)$ (meio ácido)
(c) $ClO_3^-(aq) \longrightarrow Cl^-(aq)$ (meio ácido)
(d) $OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g)$ (meio básico)
(e) $SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$ (meio básico)

20.8 Complete e faça o balanceamento das seguintes semi-reações. Em cada caso, indique se ocorre oxidação ou redução.
(a) $Mo^{3+}(aq) \longrightarrow Mo(s)$
(b) $H_2SO_3(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$ (meio ácido)
(c) $NO_3^-(aq) \longrightarrow NO(g)$ (meio ácido)
(d) $Mn^{2+}(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$ (meio básico)
(e) $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq)$ (meio básico)

20.9 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações e identifique os agentes de oxidação e de redução:
(a) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + IO_3^-(aq)$ (meio ácido)
(b) $MnO_4^-(aq) + CH_3OH(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + HCO_2H(aq)$ (meio ácido)
(c) $I_2(s) + OCl^-(aq) \longrightarrow IO_3^-(aq) + Cl^-(aq)$ (meio ácido)
(d) $As_2O_3(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow H_3AsO_4(aq) + N_2O_3(aq)$ (meio ácido)
(e) $MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(aq)$ (meio básico)
(f) $Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$ (meio básico)

20.10 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações, e identifique os agentes de oxidação e de redução:
(a) $NO_2^-(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + NO_3^-(aq)$ (meio ácido)
(b) $As(s) + ClO_3^-(aq) \longrightarrow H_3AsO_3(aq) + HClO(aq)$ (meio ácido)
(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + CH_3OH(aq) \longrightarrow HCO_2H(aq) + Cr^{3+}(aq)$ (meio ácido)
(d) $MnO_4^-(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Cl_2(aq)$ (meio ácido)
(e) $H_2O_2(aq) + ClO_2(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$ (meio básico)
(f) $H_2O_2(aq) + Cl_2O_7(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + O_2(g)$ (meio básico)

Células voltaicas; potencial da célula

20.11 **(a)** Quais são as similaridades e as diferenças entre a Figura 20.3 e a Figura 20.4? **(b)** Por que os íons Na^+ foram desenhados em um compartimento catódico quando a célula voltaica mostrada na Figura 20.5 funcionava?

20.12 **(a)** Qual é o papel do disco de vidro poroso mostrado na Figura 20.4? **(b)** Por que os íons de NO_3^- migram para o compartimento anódico quando a célula voltaica mostrada na Figura 20.5 funciona?

20.13 Uma célula voltaica similar àquela mostrada na Figura 20.5 é construída. Um compartimento de eletrodo consiste em uma lâmina de prata colocada em uma solução de $AgNO_3$, e o outro tem uma lâmina de ferro colocada em uma solução de $FeCl_2$. A reação completa da célula é

$$Fe(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

(a) Escreva as semi-reações que ocorrem nos dois compartimentos de eletrodo. **(b)** Qual eletrodo é o anódico e qual é o catódico? **(c)** Indique os sinais dos eletrodos. **(d)** Os elétrons passam do eletrodo de prata para o eletrodo de ferro ou do ferro para o de prata? **(e)** Em quais sentidos os cátions e ânions migram pela solução?

20.14 Uma célula voltaica similar àquela mostrada na Figura 20.5 é construída. Um compartimento de eletrodo consiste em uma lâmina de alumínio colocada em uma solução de $Al(NO_3)_3$, e o outro tem uma lâmina de níquel colocada em uma solução de $NiSO_4$. A reação completa da célula é:

$$2Al(s) + 3Ni^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Ni(s)$$

(a) Escreva as semi-reações que ocorrem nos dois compartimentos do eletrodo. **(b)** Qual eletrodo é o anódico e qual é o catódico? **(c)** Indique os sinais dos eletrodos. **(d)** Os elétrons passam do eletrodo de alumínio para o eletrodo de níquel ou do de níquel para o de alumínio? **(e)** Em quais sentidos os cátions e ânions migram pela solução?

20.15 **(a)** O que significa o termo *força eletromotriz*? **(b)** Qual é a definição de *volt*? **(c)** O que significa o termo *potencial da célula*?

20.16 **(a)** Qual eletrodo na Figura 20.4 corresponde à energia potencial mais alta para os elétrons? **(b)** Quais são as unidades para potencial elétrico? De que forma essa unidade se relaciona à energia expressa em joules? **(c)** O que há de especial em um potencial de célula-*padrão*?

20.17 **(a)** Escreva a semi-reação que ocorre em um eletrodo de hidrogênio quando ele serve como um catodo de uma célula voltaica. **(b)** O que é *padrão* em um eletrodo-padrão de hidrogênio? **(c)** Qual é o papel da lâmina de platina em um eletrodo-padrão de hidrogênio?

20.18 **(a)** Escreva a semi-reação que ocorre em um eletrodo de hidrogênio quando ele serve como anodo de uma célu-

la voltaica. **(b)** O eletrodo de platina em um EPH é preparado especialmente para ter uma área de superfície grande. Proponha uma razão para isso ser feito. **(c)** Faça um esboço de um eletrodo-padrão de hidrogênio.

20.19 **(a)** O que é um *potencial-padrão de redução*? **(b)** Qual é o potencial-padrão de redução de um eletrodo-padrão de hidrogênio? **(c)** Com base no potencial-padrão de redução listado no Apêndice E, qual é o processo mais favorável: a redução de $Ag^{+}(aq)$ em $Ag(s)$ ou a redução de $Sn^{2+}(aq)$ em $Sn(s)$?

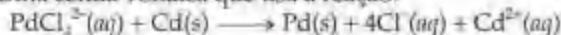
20.20 **(a)** Por que é impossível medir o potencial-padrão de redução de uma única semi-reação? **(b)** Descreva como o potencial-padrão de redução de uma semi-reação pode ser determinado. **(c)** Utilizando os dados do Apêndice E, determine qual é a redução mais desfavorável: $Cd^{2+}(aq)$ em $Cd(s)$ ou $Ca^{2+}(aq)$ em $Ca(s)$

20.21 Uma célula voltaica que usa a reação:

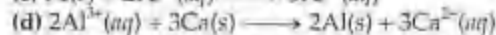
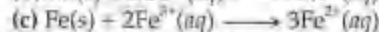
$$Tl^{3+}(aq) + 2Cr^{2+}(aq) \longrightarrow Tl^{+}(aq) + 2Cr^{3+}(aq)$$

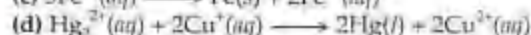
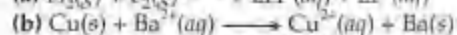
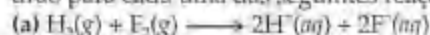
tem potencial-padrão de célula medido de +1,19 V. **(a)** Escreva as duas reações das semicélulas. **(b)** Usando os dados do Apêndice E, determine E°_{red} para a redução de $Tl^{3+}(aq)$ em $Tl^{+}(aq)$? **(c)** Faça o esboço da célula voltaica, rotule o anodo e o catodo, e indique o sentido do fluxo de elétrons.

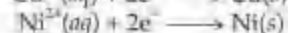
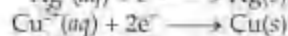
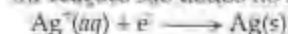
20.22 Uma célula voltaica que usa a reação:

$$PdCl_4^{2-}(aq) + Cd(s) \longrightarrow Pd(s) + 4Cl^{-}(aq) + Cd^{2+}(aq)$$

tem potencial-padrão de célula medido de +1,03 V. **(a)** Escreva as duas reações das semicélulas. **(b)** Usando os dados do Apêndice E, determine E°_{red} para a reação envolvendo Pd. **(c)** Faça o esboço da célula voltaica, rotule o anodo e o catodo e indique a direção do fluxo de elétron.

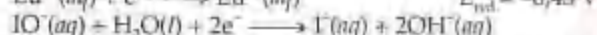
20.23 Utilizando os potenciais de redução padrão (Apêndice E), calcule a fem padrão para cada uma das seguintes reações:

(a) $Cl_2(g) + 2I^{-}(aq) \longrightarrow 2Cl^{-}(aq) + I_2(s)$
(b) $Ni(s) + 2Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ce^{3+}(aq)$
(c) $Fe(s) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow 3Fe^{2+}(aq)$
(d) $2Al^{3+}(aq) + 3Ca(s) \longrightarrow 2Al(s) + 3Ca^{2+}(aq)$

20.24 Utilizando os dados do Apêndice E, calcule a fem padrão para cada uma das seguintes reações:

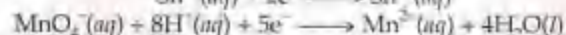
(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2H^{+}(aq) + 2F^{-}(aq)$
(b) $Cu(s) + Ba^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Ba(s)$
(c) $3Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe(s) + 2Fe^{3+}(aq)$
(d) $Hg_2^{2+}(aq) + 2Cu^{+}(aq) \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cu^{2+}(aq)$

20.25 Os potenciais-padrão de redução das seguintes semi-reações são dados no Apêndice E:

$Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$
$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cu(s)$
$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Ni(s)$
$Cr^{3+}(aq) + 3e^{-} \longrightarrow Cr(s)$

(a) Determine qual combinação dessas reações de semicélulas leva à reação de célula com a maior fem positiva de célula e calcule o valor. **(b)** Determine qual combinação dessas reações de semicélula leva à reação de célula com a menor fem positiva de célula e calcule o valor.

20.26 Dadas as seguintes semi-reações e os potenciais-padrão de redução associados:

$AuBr_4^{-}(aq) + 3e^{-} \longrightarrow Au(s) + 4Br^{-}(aq)$ $\quad E^{\circ}_{red} = -0{,}858$ V
$Eu^{3+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Eu^{2+}(aq)$ $\quad E^{\circ}_{red} = -0{,}43$ V
$IO^{-}(aq) + H_2O(l) + 2e^{-} \longrightarrow I^{-}(aq) + 2OH^{-}(aq)$ $\quad E^{\circ}_{red} = +0{,}49$ V
$Sn^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Sn(s)$ $\quad E^{\circ}_{red} = -0{,}14$ V

(a) Escreva a reação de célula para a combinação dessas reações de semicélula que leva à maior fem positiva de célula, e calcule o valor. **(b)** Escreva a reação de célula para a combinação de reações de semicélula que leva à menor fem positiva de célula e calcule o valor.

20.27 As semi-reações em uma célula voltaica são as seguintes (ou seus inversos):

$$Sn^{4+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$$
$$MnO_4^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

(a) Consultando o Apêndice E, selecione o processo de redução que seja mais favorável. **(b)** Qual reação ocorre no catodo da célula? **(c)** Qual reação ocorre no anodo? **(d)** Escreva uma equação balanceada para a reação completa da célula. **(e)** Qual é o potencial-padrão da célula?

20.28 Uma célula voltaica similar à mostrada na Figura 20.11 é construída. Um compartimento de eletrodo tem uma lâmina de alumínio em contato com uma solução de $Al(NO_3)_3$, e o outro é um eletrodo-padrão de hidrogênio. **(a)** Consultando a Tabela 20.1 ou o Apêndice E, escreva as semi-reações envolvidas e determine qual eletrodo é o anodo e qual é o catodo. **(b)** A lâmina de alumínio ganhará ou perderá massa quando a célula funcionar? **(c)** Escreva uma equação balanceada para a reação completa da célula. **(d)** Qual é a fem padrão da célula?

20.29 Uma solução de 1 mol/L de $Cu(NO_3)_2$ é colocada em uma proveta com uma lâmina de Cu metálico. Uma solução de 1 mol/L de $SnSO_4$ é colocada em uma segunda proveta com uma lâmina de Sn metálico. As duas provetas são conectadas por uma ponte salina, e os dois eletrodos de metal são ligados por fios a um voltímetro. **(a)** Qual eletrodo funciona como anodo e qual funciona como catodo? **(b)** Qual eletrodo ganha massa e qual perde massa enquanto a reação da célula ocorre? **(c)** Escreva a equação para a reação completa da célula. **(d)** Qual é a fem gerada pela célula sob condições-padrão?

20.30 Uma célula voltaica consiste em uma lâmina de chumbo metálico em uma solução de $Pb(NO_3)_2$ em uma proveta, e na outra proveta um eletrodo de platina é imerso em uma solução de NaCl, com gás de Cl_2 borbulhando ao redor do eletrodo. As duas provetas são conectadas por meio de uma ponte salina. **(a)** Qual eletrodo funciona como anodo e qual funciona como catodo? **(b)** O eletrodo de Pb ganha ou perde massa enquanto a reação da célula ocorre? **(c)** Escreva a equação para a reação completa da célula. **(d)** Qual é a fem gerada pela célula sob condições-padrão?

Agentes oxidantes e redutores; espontaneidade

20.31 **(a)** Para um redutor forte, E°_{red} deve ser positivo ou negativo? **(b)** Os agentes de redução são encontrados no lado esquerdo ou direito das semi-reações de redução?

20.32 **(a)** Você esperava encontrar um oxidante forte mais acima ou mais abaixo na Tabela 20.1? **(b)** Você esperava encontrar um oxidante no lado esquerdo ou no lado direito de uma semi-reação de redução?

20.33 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, use os dados do Apêndice E para escolher o agente oxidante mais forte:
(a) $Cl_2(g)$ ou $Br_2(l)$
(b) $Ni^{2+}(aq)$ ou $Cd^{2+}(aq)$
(c) $BrO_3^-(aq)$ ou $IO_3^-(aq)$
(d) $H_2O_2(aq)$ ou $O_3(g)$

20.34 Para cada um dos seguintes pares de substâncias, use os dados do Apêndice E para escolher o agente redutor mais forte:
(a) Fe(*s*) ou Mg(*s*)
(b) Ca(*s*) ou Al(*s*)
(c) H_2(*g*, meio ácido) ou H_2S (*g*)
(d) $H_2SO_3(aq)$ ou $H_2C_2O_4(aq)$

20.35 Usando os dados do Apêndice E, determine se cada uma das seguintes substâncias é provável de funcionar como um oxidante ou como um redutor: **(a)** $Cl_2(g)$; **(b)** MnO_4^-(*aq*, meio ácido); **(c)** Ba(*s*); **(d)** Zn(*s*).

20.36 Cada uma das seguintes substâncias é provável de funcionar como um oxidante ou como um redutor: **(a)** Na(*s*); **(b)** $O_3(g)$; **(c)** $Ce^{3+}(aq)$; **(d)** $Sn^{2+}(aq)$?

20.37 **(a)** Supondo condições-padrão, organize as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes oxidantes em solução ácida: $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, Cu^{2+}, Cl_2, O_2. **(b)** Coloque as seguintes espécies em ordem crescente de força como agentes redutores em meio ácido: Zn, I^-, Sn^{2+}, H_2O_2, Al.

20.38 Com base nos dados do Apêndice E, **(a)** qual dos seguintes é o agente oxidante mais forte, e qual é o mais fraco em meio ácido: Ce^{4+}, Br_2, H_2O_2, Zn? **(b)** Qual das seguintes espécies é o agente redutor mais forte e qual é o mais fraco em meio ácido: F^-, Zn, $N_2H_5^+$, I_2, NO?

20.39 O potencial-padrão de redução para a redução de $Eu^{3+}(aq)$ para $Eu^{2+}(aq)$ é –0,43V. Usando o Apêndice E, qual das seguintes substâncias é capaz de reduzir $Eu^{3+}(aq)$ para $Eu^{2+}(aq)$ sob condições-padrão: Al, Co, H_2O_2, $N_2H_5^+$, $H_2C_2O_4$?

20.40 O potencial-padrão de redução para a redução de $RuO_4^-(aq)$ para $RuO_4^{2-}(aq)$ é +0,59V. Usando o Apêndice E, qual das seguintes substâncias pode oxidar $RuO_4^{2-}(aq)$ para $RuO_4^-(aq)$ sob condições-padrão: $Cr_2O_7^{2-}(aq)$, $ClO^-(aq)$, $Pb^{2+}(aq)$, $I_2(s)$, $Ni^{2+}(aq)$?

20.41 **(a)** Qual é a relação entre a fem de uma reação e sua espontaneidade? **(b)** Quais das reações no Exercício 20.23 são espontâneas sob condições-padrão? **(c)** Qual é ΔG° a 298 K para cada uma das reações no Exercício 20.23?

20.42 **(a)** Qual é a relação entre a fem de uma reação e a variação da energia livre de Gibbs? **(b)** Quais das reações no Exercício 20.24 são espontâneas sob condições-padrão? **(c)** Calcule a variação-padrão de energia livre a 25° C para cada uma das reações no Exercício 20.24.

20.43 Dadas as seguintes semi-reações de redução:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E^\circ_{red} = +0{,}77\ V$$

$$S_2O_6^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2SO_3(aq) \qquad E^\circ_{red} = +0{,}60\ V$$

$$N_2O(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = -1{,}77\ V$$

$$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad E^\circ_{red} = +1{,}00\ V$$

(a) Escreva as equações químicas balanceadas para a oxidação de Fe(*aq*) por $S_2O_6^{2-}(aq)$, por $N_2O(aq)$ e por $VO_2^+(aq)$. **(b)** Calcule ΔG° para cada reação a 298 K.

20.44 Para cada uma das seguintes reações, escreva uma equação balanceada, calcule a fem e calcule ΔG° a 298 K. **(a)** O íon iodeto aquoso é oxidado para $I_2(s)$ por $Hg_2^{2+}(aq)$. **(b)** Em ácido, o íon cobre(I) é oxidado para íon cobre(II) pelo íon nitrato. **(c)** Em meio básico, $Cr(OH)_3(s)$ é oxidado para $CrO_4^{2-}(aq)$ por $ClO^-(aq)$.

Fem e concentração

20.45 **(a)** Sob quais circunstâncias a equação de Nernst é aplicável? **(b)** Qual é o valor numérico do quociente de reação, *Q*, sob condições-padrão? **(c)** O que acontece à fem de uma célula se as concentrações dos reagentes forem aumentadas?

20.46 **(a)** Uma célula voltaica é construída com todos os reagentes e produtos em seus estados-padrão. Essa condição permanecerá enquanto a célula funcionar? Justifique sua resposta. **(b)** Qual é o significado do fator '0,0592 V'na equação de Nernst? **(c)** O que acontece à fem de uma célula se as concentrações dos produtos forem aumentadas?

20.47 Qual é o efeito na fem da célula mostrada na Figura 20.11 de cada uma das seguintes variações? **(a)** A pressão do gás H_2 é aumentada no compartimento catódico. **(b)** O nitrato de zinco é adicionado ao compartimento anódico. **(c)** O hidróxido de sódio é adicionado ao compartimento catódico, diminuindo $[H^+]$. **(d)** A área do anodo é duplicada.

20.48 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação:

$$Al(s) + 3Ag^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3Ag(s)$$

Qual é o efeito na fem da célula de cada uma das seguintes variações? **(a)** A água é adicionada ao compartimento anódico, diluindo a solução. **(b)** O tamanho do eletrodo de alumínio é aumentado. **(c)** Uma solução de $AgNO_3$ é adicionada ao compartimento catódico, aumentando a quantidade de Ag^+, sem mudar sua concentração. **(d)** HCl é adicionado à solução de $AgNO_3$, precipitando um pouco de Ag^+ como AgCl.

20.49 Uma célula voltaica é construída, a qual usa a seguinte reação e funciona a 298 K:

$$Zn(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Ni(s)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições-padrão? **(b)** Qual é a fem dessa célula quando $[Ni^{2+}]$ = 3,00 mol/L e $[Zn^{2+}]$ = 0,100 mol/L? **(c)** Qual é a fem da célula quando $[Ni^{2+}]$ = 0,200 mol/L e $[Zn^{2+}]$ = 0,900 mol/L?

20.50 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação e opera a 298 K:

$$3Ce^{4+}(aq) + Cr(s) \longrightarrow 3Ce^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições-padrão? **(b)** Qual é a fem dessa célula quando $[Ce^{4+}]$ = 2,0 mol/L, $[Ce^{3+}]$ = 0,010 mol/L e $[Cr^{3+}]$ = 0,010 mol/L? **(c)** Qual é a fem da célula quando $[Ce^{4+}]$ = 0,35 mol/L, $[Ce^{3+}]$ = 0,85 mol/L e $[Cr^{3+}]$ = 1,2 mol/L?

20.51 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação e funciona a 298 K:

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições-padrão? (b) Qual é a fem dessa célula quando $[Fe^{2+}]$ = 3,0 mol/L, $[Fe^{3+}]$ = 0,010 mol/L, P_{O_2} = 0,50 atm e o pH da solução no compartimento catódico é 3,00?

20.52 Uma célula voltaica utiliza a seguinte reação e opera a 20 °C:

$$2Fe^{3+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq)$$

(a) Qual é a fem dessa célula sob condições-padrão? (b) Qual é a fem para essa célula quando $[Fe^{3+}]$ = 1,50 mol/L, P_{H_2} = 0,50 atm $[Fe^{2+}]$ = 0,0010 mol/L e o pH nos dois compartimentos é 5,00?

20.53 Uma célula voltaica é construída com dois eletrodos Zn^{2+}–Zn. Os dois compartimentos de célula têm $[Zn^{2+}]$ = 5,00 mol/L e $[Zn^{2+}] = 1,00 \times 10^{-2}$ mol/L, respectivamente. (a) Qual eletrodo é o anodo da célula? (b) Qual é a fem padrão da célula? (c) Qual é a fem da célula para as concentrações dadas? (d) Para cada eletrodo, determine se $[Zn^{2+}]$ aumentará, diminuirá ou se manterá o mesmo à medida que a célula funciona.

20.54 Uma célula voltaica é construída com dois eletrodos de cloreto de prata–prata, cada um deles baseado na seguinte semi-reação:

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$$

Os dois compartimentos de célula têm $[Cl^-]$ = 0,0150 mol/L e $[Cl^-]$ = 2,55 mol/L, respectivamente. (a) Qual eletrodo é o catodo da célula? (b) Qual é a fem padrão da célula? (c) Qual é a fem da célula para as concentrações dadas? (d) Para cada eletrodo, determine se $[Cl^-]$ aumentará, diminuirá ou se manterá o mesmo à medida que a célula funciona.

20.55 A célula na Figura 20.11 poderia ser usada para fornecer uma medida do pH no compartimento catódico. Calcule o pH da solução do compartimento catódico se a fem da célula a 298 K é +0,684 V quando $[Zn^{2+}]$ = 0,30 *M* e a P_{H_2} = 0,90 atm.

20.56 Constrói-se uma célula voltaica baseada na seguinte reação:

$$Sn^{2+}(aq) + Pb(s) \longrightarrow Sn(s) + Pb^{2+}(aq)$$

(a) Se a concentração de Sn^{2+} no compartimento catódico é 1,00 mol/L e a célula gera uma fem de +0,22 V, qual é a concentração de Pb^{2+} no compartimento anódico? (b) Se o compartimento anódico contem $[SO_4^{2-}]$ = 1,00 mol/L em equilíbrio com $PbSO_4(s)$, qual é o K_{ps} de $PbSO_4$?

20.57 Usando os potenciais-padrão de redução listados no Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 298 K:

(a) $Fe(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ni(s)$

(b) $Co(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + H_2(g)$

(c) $10Br^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l) + 5Br_2(l)$

20.58 Usando os potenciais-padrão de redução listados no Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações a 298 K:

(a) $2VO_2^+(aq) + 4H^+(aq) + 2Ag(s) \longrightarrow 2VO^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + 2Ag^+(aq)$

(b) $3Ce^{4+}(aq) + Bi(s) + H_2O(l) \longrightarrow 3Ce^{3+}(aq) + BiO^+(aq) + 2H^+(aq)$

(c) $N_2H_5^+(aq) + 4Fe(CN)_6^{3-}(aq) \longrightarrow N_2(g) + 5H^+(aq) + 4Fe(CN)_6^{4-}(aq)$

20.59 Uma célula tem fem padrão de +0,177 V a 298 K. Qual é o valor da constante de equilíbrio para a reação da célula (a) se n = 1? (b) se n = 2? c) se n = 3?

20.60 A 298 K, uma reação de célula tem fem padrão de +0,17 V. A constante de equilíbrio para a reação da célula é $5,5 \times 10^5$. Qual é o valor de n para a reação da célula?

Baterias ou pilhas; corrosão

20.61 (a) O que é uma *pilha*? (b) Qual é a diferença entre uma pilha *primária* e uma *secundária*? (c) Determinado dispositivo requer uma fonte elétrica portátil de 7,5 V. Será possível usar uma única pilha com base em uma única célula voltaica como a força elétrica? Explique.

20.62 (a) O que acontece à fem de uma pilha quando ela é usada? (b) As pilhas alcalinas de tamanhos AA e D são ambas pilhas de 1,5 V que têm base nas mesmas reações de eletrodo. Qual é a principal diferença entre as duas pilhas? Qual aspecto do desempenho é mais afetado por essa diferença?

20.63 Durante um período de descarga de uma bateria de chumbo e ácido, 382 g de Pb do anodo são convertidos em $PbSO_4(s)$. Qual massa de PbO_2 é reduzida no catodo durante esse mesmo período?

20.64 Durante a descarga de uma pilha alcalina, 12,9 g de Zn são consumidos no anodo da pilha. Qual massa de MnO_2 é reduzida no catodo durante essa descarga?

20.65 Marcapassos normalmente utilizam baterias de 'botão' de cromato de lítio e prata. A reação completa da célula é:

$$2Li(s) + Ag_2CrO_4(s) \longrightarrow Li_2CrO_4(s) + 2Ag(s)$$

(a) O lítio metálico é o reagente em um dos eletrodos da bateria. Ele é o anodo ou o catodo? (b) Escolha as duas semi-reações do Apêndice E que *mais se aproximam* às reações que ocorrem na bateria. Qual fem padrão seria gerada pela célula voltaica com base nessas semi-reações? (c) A bateria gera uma fem de +3,5 V. Quão próximo é este valor do valor calculado no item (b)?

20.66 As pilhas secas de óxido de mercúrio são comumente usadas onde uma densidade de alta energia é requerida, como em relógios e câmeras. As duas semi-reações da célula que ocorrem na pilha são:

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(aq)$$

$$Zn(s) + 2OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^-$$

(a) Escreva a reação completa da célula. (b) O valor de E°_{red} para a reação do catodo é +0,098 V. O potencial total da célula é +1,35 V. Supondo que ambas as semicélulas operam sob condições-padrão, qual é o potencial padrão de redução para a reação do anodo? (c) Por que o potencial da reação do anodo é diferente do que seria esperado se a reação ocorresse em um meio ácido?

20.67 (a) Suponha que uma pilha alcalina seja manufaturada usando cádmio metálico em vez de zinco. Que efeito isso teria na fem da pilha? (b) Qual a vantagem ambiental obtida pelo uso de baterias de níquel–hidreto metálico sobre as baterias de níquel–cádmio?

20.68 (a) As pilhas de lítio não-recarregáveis usadas para fotografia utilizam lítio metálico como anodo. Quais as

vantagens que podem haver no uso de lítio em vez de zinco, cádmio, chumbo ou níquel? **(c)** A bateria de lítio recarregável não usa lítio metálico como material de eletrodo. No entanto, ela ainda oferece uma vantagem substancial sobre as pilhas baseadas em níquel. Por que é esse o caso?

20.69 **(a)** Escreva as reações do anodo e do catodo que causam a corrosão de ferro metálico para ferro(II) aquoso. **(b)** Escreva as semi-reações balanceadas envolvidas na oxidação ao ar de $Fe^{2+}(aq)$ para $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.

20.70 **(a)** Com base no potencial-padrão de redução, você esperava que o cobre metálico oxidasse sob condições-padrão na presença de íons de oxigênio e hidrogênio? **(b)** Quando a Estátua da Liberdade foi reformada, espaçadores de Teflon foram colocados entre o esqueleto de ferro e o cobre metálico na superfície da estátua. Qual o papel que esses espaçadores desempenham?

20.71 **(a)** De que forma o revestimento de zinco no ferro galvanizado oferece proteção para o ferro revestido? **(b)** Por que a proteção oferecida pelo zinco é chamada *proteção catódica*?

20.72 **(a)** O magnésio metálico é usado como um anodo de sacrifício para proteger encanamentos subterrâneos contra a corrosão. O que é um 'anodo de sacrifício'? **(b)** Um objeto de ferro é revestido com uma camada de cobalto para protegê-lo contra a corrosão. O cobalto protege o ferro por proteção catódica? Justifique sua resposta.

Eletrólise; trabalho elétrico

20.73 **(a)** O que é *eletrólise*? **(b)** As reações de eletrólise são termodinamicamente espontâneas? Justifique sua resposta. **(c)** Qual processo ocorre no anodo na eletrólise de NaCl fundido?

20.74 **(a)** O que é uma *célula eletrolítica*? **(b)** O terminal negativo de uma fonte de voltagem é conectado ao eletrodo de uma pilha eletrolítica. O eletrodo é o anodo ou o catodo da célula? Justifique sua resposta. **(c)** A eletrólise da água é comumente realizada com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico adicionada à água. Qual é o papel do ácido sulfúrico?

20.75 **(a)** Por que diferentes produtos são obtidos quando $MgCl_2$ fundido e $MgCl_2$ aquoso são eletrolisados com eletrodos inativos? **(b)** Determine os produtos em cada caso. **(c)** Qual é a fem mínima necessária em cada caso?

20.76 **(a)** Quais são as semi-reações esperadas em cada eletrodo na eletrólise de $AlBr_3$ fundido usando eletrodos inativos? **(b)** Quais são as semi-reações esperadas na eletrólise de $AlBr_3$ aquoso? **(c)** Qual é a fem mínima necessária em cada caso?

20.77 Faça um esboço de uma célula para a eletrólise de $CuCl_2$ aquoso usando eletrodos inativos. Indique os sentidos nos quais os íons e os elétrons se movimentam. Dê as reações do eletrodo e rotule o anodo e o catodo, indicando qual é conectado a qual terminal da fonte de voltagem.

20.78 Faça um esboço de uma célula para a eletrólise de HBr aquoso usando eletrodos de cobre. Dê as reações do eletrodo rotulando o anodo e o catodo. Calcule a voltagem mínima necessária a ser aplicada para que a eletrólise ocorra, supondo condições-padrão.

20.79 **(a)** Uma solução de $Cr^{3+}(aq)$ é eletrolisada usando uma corrente de 7,75 A. Qual massa de $Cr(s)$ é galvanizada após 1,50 dia? **(b)** Qual é a amperagem necessária para galvanizar 0,250 mol de Cr a partir de uma solução de Cr^{3+} em um período de 8,00 h?

20.80 O magnésio metálico pode ser obtido pela eletrólise de $MgCl_2$ fundido. **(a)** Qual a massa de Mg formada pela passagem de uma corrente de 5,25 A por $MgCl_2$ fundido por 2,50 dias? **(b)** Quantos minutos são necessários para galvanizar 10,00 g de Mg a partir de $MgCl_2$ fundido usando uma corrente de 3,50 A?

20.81 **(a)** Na eletrólise de NaCl aquoso, quantos litros de $Cl_2(g)$ (a CTP) são gerados por uma corrente de 15,5 A por um período de 75,0 min? **(b)** Qual a quantidade de matéria de $NaOH(aq)$ formada na solução durante esse período?

20.82 **(a)** Quantos segundos se leva para produzir 5,0 L de H_2 medidos a 725 torr e 23 °C pela eletrólise da água usando uma corrente de 1,5 A? **(b)** Quantos gramas de O_2 são produzidos no mesmo tempo?

20.83 Uma célula voltaica é baseada na seguinte reação:

$$Sn(s) + I_2(s) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

Sob condições-padrão, qual é o trabalho elétrico máximo, em joules, que a pilha pode realizar se 0,850 mol de Sn for consumido?

20.84 Considere a célula voltaica ilustrada na Figura 20.5, a qual é baseada na reação da célula:

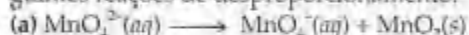
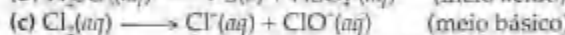
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

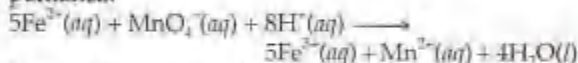
Sob condições-padrão, qual o trabalho elétrico máximo, em joules, a pilha pode realizar se 50,0 g de cobre forem galvanizados?

20.85 **(a)** Calcule a massa de Li formada pela eletrólise de LiCl fundido por uma corrente de $7{,}5 \times 10^4$ A circulando por um período de 24h. Suponha que a célula eletrolítica possua eficiência de 85%. **(b)** Qual é a demanda de energia para essa eletrólise por mol de Li formado se a fem aplicada for +7,5 V?

20.86 O cálcio elementar é produzido pela eletrólise de $CaCl_2$ fundido. **(a)** Qual a massa de cálcio que pode ser produzida por esse processo se uma corrente de $6{,}5 \times 10^{[illegible]}$ A for aplicada por 48 h? Suponha que a célula eletrolítica possua eficiência de 68%. **(b)** Qual é a demanda total de energia para essa eletrólise se a fem aplicada for +5,00 V?

Exercícios adicionais

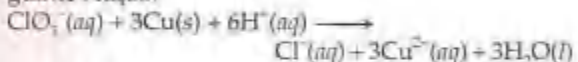
20.87 Uma reação de *desproporcionamento* é uma reação de oxirredução na qual a mesma substância é oxidada e reduzida. Complete e faça o balanceamento das seguintes reações de desproporcionamento:
(a) $MnO_4^{2-}(aq) \longrightarrow MnO_4^-(aq) + MnO_2(s)$ (meio ácido)
(b) $H_2SO_3(aq) \longrightarrow S(s) + HSO_4^-(aq)$ (meio ácido)
(c) $Cl_2(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + ClO^-(aq)$ (meio básico)

20.88 A seguinte reação de oxirredução em meio ácido é espontânea:

$$5Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow 5Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$$

Uma solução contendo $KMnO_4$ e H_2SO_4 é despejada em uma proveta, e uma solução de $FeSO_4$ é despejada em uma outra. Uma ponte salina é usada para unir as provetas. Uma lâmina de platina é colocada em cada solução, e as duas soluções são conectadas por um fio que passa por um voltímetro. **(a)** Faça um esboço da célula, indicando o anodo e o catodo, o sentido do movimento de elétrons pelo circuito externo e o sentido das migrações de íons pelas soluções. **(b)** Faça um esboço do processo que ocorre no nível atômico na superfície do anodo. **(c)** Calcule a fem da célula sob condições-padrão. **(d)** Calcule a fem da pilha a 298 K quando as concentrações forem as seguintes: pH = 0,0, $[Fe^{2+}]$ = 0,10 mol/L, $[MnO_4^-]$ = 1,50 mol/L, $[Fe^{3+}]$ = $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Mn^{2+}]$ = 0,010 mol/L.

20.89 Uma maneira simplificada comum de se representar uma célula voltaica é listar seus componentes como segue:

anodo | solução do anodo || solução do catodo | catodo

linha vertical dupla representa ponte salina ou uma barreira porosa. Uma linha única vertical representa uma mudança de fase, como de sólido para solução. **(a)** Escreva as semi-reações e a reação completa da célula representada por $Fe | Fe^{2+} || Ag^+ | Ag$; faça um esboço da célula. **(b)** Escreva as semi-reações e reação completa da célula representada por $Zn | Zn^{2+} || H^+ | H_2$; faça um esboço da célula. **(c)** Usando a notação descrita anteriormente, represente uma célula com base na seguinte reação:

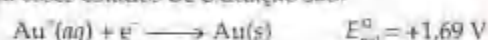
$$ClO_3^-(aq) + 3Cu(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + 3Cu^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$$

Pt é usado como um eletrodo inativo em contato com ClO_3^- e Cl^-. Faça um esboço da célula.

20.90 Uma célula voltaica é construída a partir de duas semicélulas. A primeira contém um eletrodo de Cd(*s*) imerso em uma solução de 1 mol/L de $Cd^{2+}(aq)$. O outro contém um eletrodo de Rh(*s*) em uma solução 1 de mol/L de $Rh^{3+}(aq)$. O potencial total da célula é +1,20 V, e quando a pilha funciona, a concentração da solução de $Rh^{3+}(aq)$ diminui e a massa do eletrodo de Rh aumenta. **(a)** Escreva uma equação balanceada para a reação completa da célula. **(b)** Qual eletrodo é anodo e qual é catodo? **(c)** Qual é o potencial-padrão de redução para a redução de $Rh^{3+}(aq)$ para Rh(*s*)? **(d)** Qual é o valor de $\Delta G°$ para a reação da célula?

20.91 Determine se as seguintes reações serão espontâneas em meio ácido sob condições-padrão: **(a)** a oxidação de Sn em Sn^{2+} por I_2 (para formar I^-); **(b)** a redução de Ni^{2+} para Ni por I^- (para formar I_2); **(c)** a redução de Ce^{4+} em Ce^{3+} por H_2O_2; **(d)** a redução de Cu^{2+} em Cu por Sn^{2+} (para formar Sn^{4+}).

[20.92] O ouro existe em dois estados de oxidação positivos comuns, +1 e +3. Os potenciais-padrão de redução para esses estados de oxidação são:

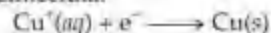
$$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E°_{red} = +1,69 \text{ V}$$

$$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E°_{red} = +1,50 \text{ V}$$

(a) Você pode usar esses dados para explicar por que o ouro não se oxida ao ar? **(b)** Sugira várias substâncias que devem ser agentes oxidantes fortes o suficiente para oxidar ouro metálico. **(c)** $Au^+(aq)$ desproporcionaria (veja Exercício 20.87) espontaneamente em $Au^{3+}(aq)$ e em Au(*s*)? **(d)** Com base em suas respostas para os itens (b) e (c), determine o resultado da reação de ouro metálico com gás flúor.

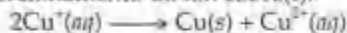
20.93 Uma célula voltaica é construída a partir de uma semicélula de $Ni^{2+}(aq)$/Ni(*s*) e de uma semicélula de $Ag^+(aq)$/Ag(*s*). A concentração inicial de $Ni^{2+}(aq)$ na semicélula Ni^{2+}/Ni é $[Ni^{2+}]$ = 0,0100 mol/L. A voltagem inicial da célula é +1,12 V. **(a)** Usando as informações da Tabela 20.1, calcule a fem padrão dessa célula voltaica. **(b)** A concentração de $Ni^{2+}(aq)$ aumentará ou diminuirá à medida que a célula funcionar? **(c)** Qual é a concentração inicial de $Ag^+(aq)$ na semicélula Ag^+–Ag?

[20.94] Constrói-se uma célula voltaica que usa as seguintes reações de semicélula:

$$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$$

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$$

A célula opera a 298 K com $[Cu^+]$ = 2,5 mol/L e $[I^-]$ = 3,5 mol/L. **(a)** Determine *E* para a célula nessas concentrações. **(b)** Qual eletrodo é o anodo da célula? **(c)** A resposta ao item (b) que seria a mesma se a célula operasse sob condições-padrão? **(d)** Se $[Cu^+]$ fosse igual a 1,4 mol/L, em qual concentração de I^- a pilha teria potencial zero?

20.95 Utilizando os potenciais-padrão de redução do Apêndice E, calcule a constante de equilíbrio a 298 K para o desproporcionamento do íon cobre(I).

$$2Cu^+(aq) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$$

20.96 As pilhas alcalinas de 9 V retangulares comuns usadas em vários aparelhos portáteis são baseadas nas mesmas reações de eletrodo como as pilhas alcalinas de 1,5 V de tamanho D. O que você pode concluir sobre a construção interna da pilha de 9 V em relação à pilha de 1,5 V?

20.97 **(a)** Escreva as reações para a descarga e a carga de uma bateria recarregável de níquel–cádmio. **(b)** Dados os seguintes potenciais de redução, calcule a fem padrão da pilha:

$$Cd(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Cd(s) + 2OH^-(aq) \qquad E°_{red} = -0,76 \text{ V}$$

$$NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq) \qquad E°_{red} = +0,49 \text{ V}$$

(c) Uma célula voltaica de nicad típica gera fem de +1,30 V. Por que há uma diferença entre esse valor e o que você calculou no item (b)?

20.98 O ferro é comumente revestido com uma fina camada de estanho para a prevenção da corrosão. **(a)** Use os potenciais de eletrodo para determinar se o estanho

oferece proteção catódica para o ferro. **(b)** O que você acha que acontece se o revestimento de estanho do ferro for quebrado na presença de água e ar?

20.99 Se você fosse aplicar um potencial pequeno a um navio de aço em repouso na água como forma de inibir a corrosão, você aplicaria uma carga negativa ou positiva? Justifique sua resposta.

20.100 A seguinte citação é retirada de um artigo que trata da corrosão de materiais eletrônicos: "O dióxido de enxofre, seus produtos de oxidação ácida e a umidade estão bem estabelecidos como as principais causas da corrosão externa de muitos metais". Usando Ni como exemplo, explique por que os fatores citados afetam a velocidade de corrosão. Escreva as equações químicas para ilustrar suas idéias. (*Observe:* $NiO(s)$ é solúvel em soluções ácidas.)

20.101 Dois fios de uma bateria são testados com um pedaço de papel de filtro umedecido com uma solução de NaCl contendo fenolftaleína, um indicador ácido–base que é incolor em ácido e rosa em base. Quando os fios tocam o papel distantes aproximadamente 2,5 cm entre si, o fio mais à direita produz uma coloração rosa no filtro de papel e o fio mais à esquerda não produz cor nenhuma. Qual fio está conectado ao terminal positivo da bateria? Justifique sua resposta.

[20.102] **(a)** Quantos coulombs são necessários para laminar uma camada de cromo metálico de 0,25 mm de espessura em um pára-choque de automóvel com área total de 0,32 m^2 a partir de uma solução contendo CrO_4^{2-}? A densidade do cromo metálico é 7,20 g/cm^3. **(b)** Qual é o fluxo de corrente necessário para essa galvanização se o pára-choque tem de ser laminado em 10,0 s? **(c)** Se a fonte externa tem fem de +6,0 V e a célula eletrolítica tem 65% de eficiência, qual a potência elétrica gasta na galvanização do pára-choque?

20.103 O elemento índio tem de ser obtido por eletrólise de um haleto fundido do elemento. Passando uma corrente de 3,20 A por 40,0 min, formam-se 4,57 g de In. Qual é o estado de oxidação do índio no haleto fundido?

20.104 **(a)** Qual é a quantidade máxima de trabalho que uma bateria de chumbo e ácido de 6 V de um carrinho de golfe pode realizar se ela for considerada 300 A h? **(b)** Relacione algumas razões que explicam por que essa quantidade de trabalho nunca é realizada.

[20.105] Alguns anos atrás uma proposta singular foi feita para resgatar o *Titanic*. O plano envolvia colocar plataformas flutuantes no navio usando uma embarcação do tipo submarino, controlada da superfície. As plataformas conteriam catodos e seriam preenchidas com gás hidrogênio formado por eletrólise da água. Foi estimado que seriam necessários aproximadamente 7×10^8 mols de H_2 para fornecer flutuabilidade para levantar o navio (*Journal of Chemical Education*, **50**, 61 (1973)). **(a)** Quantos coulombs de carga elétrica seriam necessários? **(b)** Qual é a voltagem mínima necessária para gerar H_2 e O_2 se a pressão nos gases na profundidade dos destroços (aproximadamente 3.700 m) for 300 atm? **(c)** Qual é o custo mínimo da energia elétrica exigida para gerar H_2 necessário se o custo da eletricidade for 23 centavos de dólar norte-americano por quilowatt-hora para gerar no local?

Exercícios cumulativos

20.106 O cobre dissolve-se em ácido nítrico concentrado com desprendimento de $NO(g)$, subseqüentemente oxidado a $NO_2(g)$ no ar (Figura 1.11). Em contrapartida, o cobre não se dissolve em ácido clorídrico concentrado. Explique essas observações usando os potenciais-padrão de redução da Tabela 20.1.

20.107 Sob condições-padrão, a seguinte reação é espontânea a 25 °C:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4Br^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2Br_2(l)$$

A reação será espontânea se $[H^+]$ for ajustado usando um tampão composto de 0,10 mol/L de ácido benzóico ($HC_7H_5O_2$) e 0,12 mol/L de benzoato de sódio ($NaC_7H_5O_2$)?

20.108 Considere a oxidação geral de uma espécie A em solução: $A \longrightarrow A^+ + e^-$. O termo 'potencial de oxidação' é algumas vezes usado para descrever a facilidade com a qual a espécie A é oxidada — quanto mais fácil for para uma espécie oxidar, maior seu potencial de oxidação. **(a)** Qual é a relação entre potencial padrão de oxidação de A e potencial-padrão de redução de A^+? **(b)** Qual dos metais listados na Tabela 4.5 tem potencial-padrão de oxidação mais alto? E qual tem o mais baixo? **(c)** Para uma série de substâncias, a tendência no potencial de oxidação está geralmente relacionada com a tendência na primeira energia de ionização. Explique por que essa relação é sensata.

[20.109] Como visto no quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 4.4, o ouro metálico dissolve-se em água-régia, uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico concentrados. Os seguintes potenciais-padrão de redução são importantes na química do ouro:

$$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E^\circ_{red} = +1{,}498\ V$$

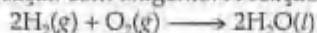
$$AuCl_4^-(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s) + 4Cl^-(aq) \qquad E^\circ_{red} = +1{,}002\ V$$

(a) Use as semi-reações para escrever uma equação balanceada para a reação de Au com o ácido nítrico para produzir Au^{3+} e $NO(g)$, e calcule a fem padrão dessa reação. A reação é espontânea? **(b)** Use as semi-reações para escrever uma equação balanceada para a reação de Au com ácido clorídrico para produzir $AuCl_4^-(aq)$ e $H_2(g)$, e calcule a fem padrão para essa reação. Essa reação é espontânea? **(c)** Use as semi-reações para escrever uma equação balanceada para a reação de Au com água-régia a fim de produzir $AuCl_4^-(aq)$ e $NO(g)$, e calcule a fem padrão para essa reação. Essa reação é espontânea sob essas condições? **(d)** Usando a equação de Nernst, explique por que água-régia preparada a partir de ácidos clorídrico e nítrico *concentrados* é capaz de dissolver ouro.

20.110 Uma célula voltaica é baseada nas semi-reações $Ag^+(aq)/Ag(s)$ e $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$. **(a)** Qual é a fem da célula? **(b)** Qual reação ocorre no catodo e qual ocorre no anodo? **(c)** Use os valores de S° do Apêndice C e a

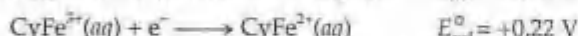
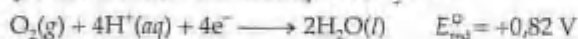
relação entre o potencial da célula e a variação de energia livre para determinar se o potencial-padrão da célula aumenta ou diminui quando a temperatura for elevada acima de 25 °C.

20.111 O gás hidrogênio tem o potencial de um combustível limpo na reação com oxigênio. A reação relevante é:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Considere duas maneiras possíveis de utilizar essa reação como uma fonte de energia elétrica: (i) Os gases hidrogênio e oxigênio são queimados e usados para impulsionar um gerador, como o carvão é usado atualmente na indústria de energia elétrica; (ii) os gases hidrogênio e oxigênio são usados para gerar eletricidade diretamente usando células de combustível que operam a 85 °C. **(a)** Use os dados do Apêndice C para calcular $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para a reação anterior. Vamos supor que esses valores não variam apreciavelmente com a temperatura. **(b)** Com base nos valores do item (a), qual a tendência que você esperava para a ordem de grandeza de ΔG para a reação anterior à medida que a temperatura aumentasse? **(c)** Qual é o significado da variação na ordem de grandeza de ΔG com a temperatura em relação à utilidade do hidrogênio como um combustível (recorra à Equação 19.19)? **(d)** Com base nessa análise, seria mais eficiente usar o método de combustão ou o método de célula de combustível para gerar energia elétrica a partir do hidrogênio?

20.112 O citocromo, uma molécula complicada que representaremos como $CyFe^{2+}$, reage com o ar que respiramos para fornecer energia necessária para sintetizar adenosina trifosfato (ATP). O corpo usa ATP como fonte de energia para promover outras reações. (Seção 19.7) A um pH = 7,0, os seguintes potenciais de redução referem-se a essa oxidação de $CyFe^{2+}$:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E^{\circ}_{red} = +0{,}82\ V$$

$$CyFe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow CyFe^{2+}(aq) \qquad E^{\circ}_{red} = +0{,}22\ V$$

(a) Qual é ΔG para a oxidação de $CyFe^{2+}$ pelo ar? **(b)** Se a síntese de 1,00 mol de ATP a partir da adenosina difosfato (ADP) requer um ΔG de 37,7 kJ, qual é a quantidade de matéria de ATP sintetizada por mol de O_2?

[20.113] O potencial-padrão para a redução de AgSCN(*s*) é +0,0895 V.

$$AgSCN(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + SCN^-(aq)$$

Usando esse valor e o potencial de eletrodo para $Ag^+(aq)$, calcule K_{ps} para AgSCN.

[20.114] O valor de K_{ps} para PbS(*s*) é $8{,}0 \times 10^{-28}$. Usando esse valor com um potencial de eletrodo do Apêndice E, determine o valor do potencial-padrão de redução para a reação:

$$PbS(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + S^{2-}(aq)$$

[20.115] Um medidor de pH (Figura 16.6) emprega uma célula voltaica para a qual o potencial da célula é muito sensível ao pH. Um medidor de pH simples (mas impraticável) pode ser construído usando-se dois eletrodos de hidrogênio: um eletrodo-padrão de hidrogênio (Figura 20.10) e um eletrodo de hidrogênio (com 1 atm de pressão de gás H_2) mergulhado em uma solução de pH desconhecido. As duas semicélulas são conectadas por uma ponte salina ou disco de vidro poroso. **(a)** Faça um esboço da célula descrita antes. **(b)** Escreva as semi-reações para a célula e calcule a fem padrão. **(c)** Qual é o pH da solução na semicélula que tem o eletrodo-padrão de hidrogênio? **(d)** Qual é a fem da célula quando o pH da solução desconhecida for 5,0? **(e)** Que extatidão um voltímetro teria de ter para detectar uma variação no pH de 0,01 unidade de pH?

20.116 Se 0,500 L de uma solução de 0,600 mol/L de $SnSO_4(aq)$ é eletrolisada por um período de 25,00 min usando uma corrente de 4,50 A e eletrodos inertes, qual é a concentração final de cada íon que permanece na solução? (Suponha que o volume da solução não varie.)

[20.117] Um estudante desenvolveu um amperímetro (dispositivo que mede corrente elétrica) baseado na eletrólise da água em gases hidrogênio e oxigênio. Quando uma corrente elétrica de valor desconhecido passa por um dispositivo por 2,00 min, 12,3 mL de água saturada com $H_2(g)$ são coletados. A temperatura do sistema é 25,5 °C, e a pressão atmosférica é 768 torr. Qual é o valor da corrente em A?

Capítulo 21

Química Nuclear

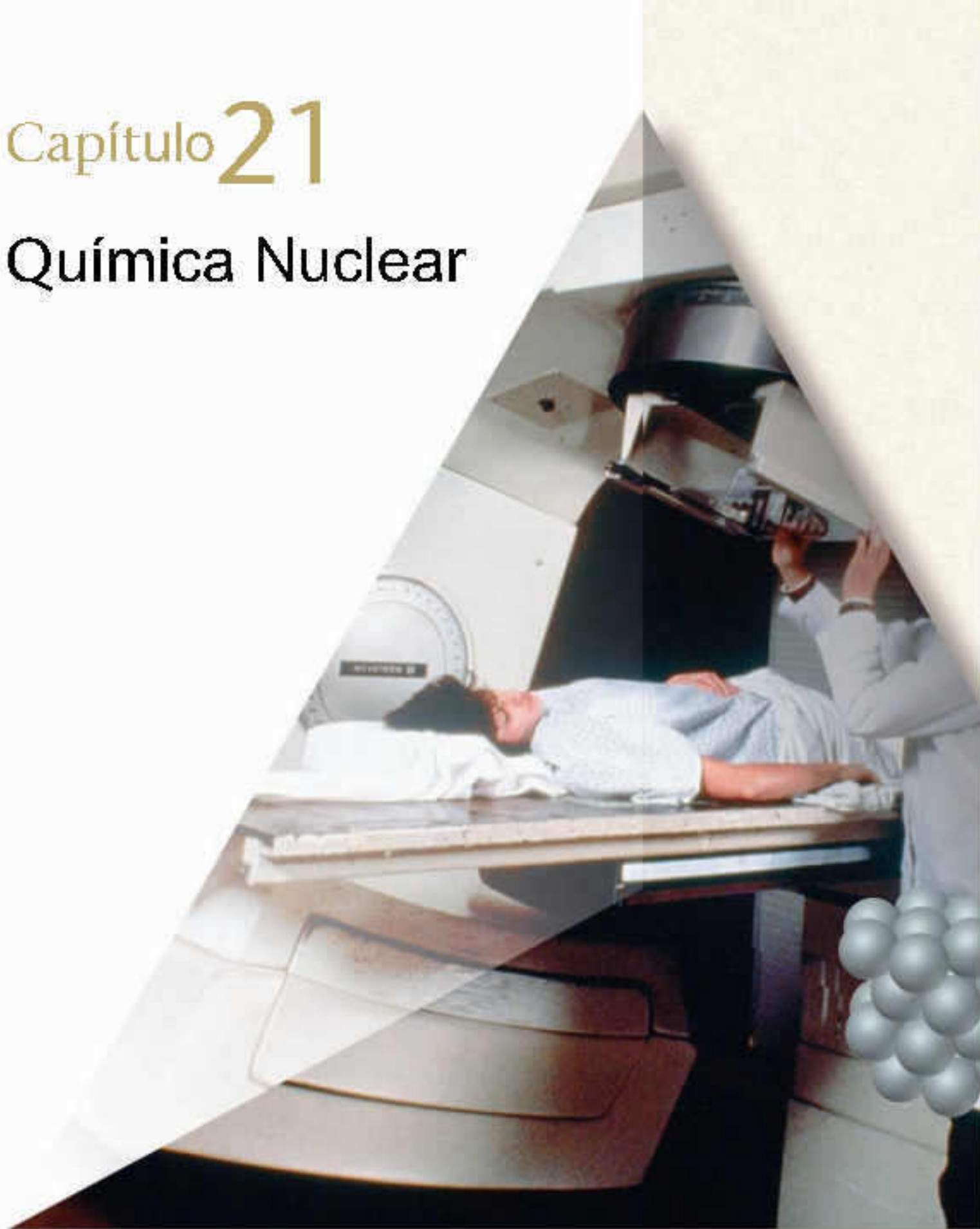



Figura 21.1 A radiação de radioisótopos como cobalto-60 ou de outras fontes de radiação de alta energia é usada no tratamento do câncer.

o mesmo número atômico, mas com diferentes números de massa, são conhecidos como *isótopos*.

Os diferentes isótopos de um elemento são diferenciados por seus números de massa. Por exemplo, os três isótopos naturais do urânio são urânio-234, urânio-235 e urânio-238, onde os sufixos numéricos representam os números de massa. Esses isótopos são também rotulados com o uso dos símbolos químicos, como $^{234}_{92}U$, $^{235}_{92}U$ e $^{238}_{92}U$. O índice superior é o número de massa; o inferior, o número atômico.

Os diferentes isótopos têm diferentes abundâncias naturais. Por exemplo, 99,3% do urânio natural é urânio-238, 0,7% é urânio-235 e apenas traços é urânio-234. Os diferentes núcleos também têm diferentes estabilidades. De fato, as propriedades nucleares de um átomo dependem do número de prótons e nêutrons em seu núcleo. Recorde-se de que um *nuclídeo* é um núcleo com um número específico de prótons e nêutrons. (Seção 2.3) Os núcleos que são radioativos são chamados **radionuclídeos**, e os átomos contendo esses núcleos são chamados **radioisótopos**.

Equações nucleares

A grande maioria dos núcleos encontrados na natureza é estável e permanece intacta indefinidamente. Entretanto, os radionuclídeos são instáveis e emitem espontaneamente partículas e radiação eletromagnética. A emissão de radiação é uma das maneiras pela qual um núcleo instável é transformado em um núcleo mais estável com menos energia. A radiação emitida transporta o excesso de energia. O urânio-238, por exemplo, é radioativo, sofrendo reação nuclear na qual núcleos de hélio-4 são emitidos espontaneamente. As partículas de hélio-4 são conhecidas como **partículas alfa**, e um feixe delas é chamado *radiação alfa*. Quando o núcleo de urânio-238 perde uma partícula alfa, o fragmento restante tem número atômico 90 e número massa de 234. É, portanto, um núcleo de tório-234. Representamos essa reação pela seguinte *equação nuclear*:

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \qquad [21.1]$$

Quando um núcleo se decompõe espontaneamente dessa forma, diz-se que ele decaiu, ou que sofreu *decaimento radioativo*. Como a partícula alfa está envolvida nessa reação, os cientistas também descrevem o processo como decaimento alfa.

Na Equação 21.1, a soma dos números de massa é a mesma em ambos os lados da equação (238 = 234 + 4). De maneira semelhante, a soma dos números atômicos em ambos os lados da equação é (92 = 90 + 2). Os números de massa e os números atômicos devem ser balanceados em todas as equações nucleares.

As propriedades radioativas dos núcleos são basicamente independentes do estado da combinação química do átomo. Ao escrever as equações nucleares, portanto, não estamos preocupados com a forma química do átomo no qual o núcleo se localiza. Não faz diferença se estamos lidando com o átomo na forma de um elemento ou na forma de seus compostos.

COMO FAZER 21.1

Qual é o produto formado quando o rádio-226 sofre decaimento alfa?

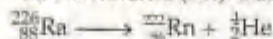
Solução

Análise e Planejamento: pede-se determinar o núcleo que resulta quando o rádio-226 perde uma partícula alfa. Podemos fazer isso melhor escrevendo uma reação nuclear balanceada para o processo.

Resolução: a tabela periódica ou uma lista de elementos mostra que o rádio tem número atômico 88. O símbolo químico completo do rádio-226 é, portanto, $^{226}_{88}Ra$. Uma partícula alfa é um núcleo de hélio-4; logo, seu símbolo é $^{4}_{2}He$ (algumas vezes escrito como $^{4}_{2}\alpha$). A partícula alfa é um produto da reação nuclear, sendo a equação de forma:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + {}^{4}_{2}He$$

onde A é o número de massa do núcleo do produto e Z, seu número atômico. Os números de massa e os números atômicos devem ser balanceados, de forma que $226 = A + 4$ e $88 = Z + 2$. Conseqüentemente, $A = 222$ e $Z = 86$. De novo, a partir da tabela periódica, o elemento com $Z = 86$ é o radônio (Rn). Assim, o produto é $^{222}_{86}Rn$, e a equação nuclear é:

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

PRATIQUE

Qual elemento sofre decaimento alfa para formar chumbo-208?

Resposta: ${}^{212}_{84}\text{Po}$

Tipos de decaimento radioativo

Os três tipos mais comuns de decaimento radioativo são radiação alfa (α), beta (β) e gama (γ). A Tabela 21.1 resume algumas das propriedades importantes desses tipos de radiação. Como acabamos de abordar, a radiação alfa consiste em um feixe de núcleos de hélio-4 conhecidos como partículas alfa, que representamos como ${}^{4}_{2}\text{He}$ ou ${}^{4}_{2}\alpha$.

TABELA 21.1 Propriedades da radiação alfa, beta e gama

Propriedade	Tipo de radiação		
	α	β	γ
Carga	2+	1–	0
Massa	$6{,}64 \times 10^{-24}$ g	$9{,}11 \times 10^{-28}$ g	0
Poder de penetração relativo	1	100	10.000
Natureza da radiação	Núcleo de ${}^{4}_{2}\text{He}$	Elétrons	Fótons de alta energia

ANIMAÇÃO
Separação dos raios alfa, beta e gama

A radiação beta consiste em feixes de **partículas beta**, que são elétrons de alta velocidade emitidos por um núcleo estável. As partículas beta são representadas nas equações nucleares pelo símbolo ${}^{0}_{-1}\text{e}$ ou algumas vezes ${}^{0}_{-1}\beta$. O índice superior zero indica que a massa do elétron é excessivamente pequena se comparada à massa de um núcleon. O índice inferior –1 representa a carga negativa da partícula, contrária à do próton. O iodo-131 é um isótopo que sofre decaimento por emissão beta:

$$ {}^{131}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\text{Xe} + {}^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.2] $$

Na Equação 21.2 o decaimento beta faz com que o número atômico aumente de 53 para 54. A emissão beta é equivalente à conversão do nêutron (${}^{1}_{0}\text{n}$) em um próton (${}^{1}_{1}\text{p}$ ou ${}^{1}_{1}\text{H}$), em conseqüência, ocorre aumento do número atômico em 1:

$$ {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.3] $$

Entretanto, não devemos pensar que o núcleo é composto de elétrons apenas porque essa partícula é ejetada do núcleo, da mesma forma que não consideramos que um palito de fósforo é composto de faíscas simplesmente porque ele produz faísca quando riscado. O elétron toma parte apenas quando o núcleo sofre uma reação nuclear.

A **radiação gama** (ou raios gama) consiste em fótons de alta energia (isto é, radiação eletromagnética de comprimento de onda muito curto). A radiação gama não muda o número atômico nem a massa atômica de um núcleo e é representada como ${}^{0}_{0}\gamma$, ou simplesmente γ. Quase sempre acompanha outra emissão radioativa porque ela representa a energia perdida quando os núcleons restantes se reorganizam em arranjos mais estáveis. Geralmente os raios gama não são mostrados quando escrevemos as equações nucleares.

Os dois outros tipos de decaimento radioativo são a emissão de pósitron e a captura de elétron. Um **pósitron** é uma partícula que tem a mesma massa de um elétron, mas uma carga contrária.[1] O pósitron é representado como ${}^{0}_{1}\text{e}$. O isótopo carbono-11 decai por emissão de pósitron:

$$ {}^{11}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{11}_{5}\text{B} + {}^{0}_{1}\text{e} \qquad [21.4] $$

A emissão de pósitron faz com que o número atômico diminua de 6 para 5. A emissão de um pósitron tem o efeito de converter um próton em um nêutron, com isso diminuindo o número atômico do núcleo em 1:

$$ {}^{1}_{1}\text{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{0}_{1}\text{e} \qquad [21.5] $$

1 O pósitron tem vida muito curta porque é aniquilado quando colide com um elétron, produzindo raios gama: ${}^{0}_{1}\text{e} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow 2\,{}^{0}_{0}\gamma$.

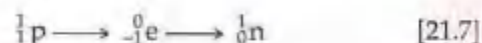
TABELA 21.2 Partículas comuns no decaimento radioativo e transformações nucleares

Partícula	Símbolo
Nêutron	${}^{1}_{0}n$
Próton	${}^{1}_{1}H$ ou ${}^{1}_{1}p$
Elétron	${}^{0}_{-1}e$
Partícula alfa	${}^{4}_{2}He$ ou ${}^{4}_{2}\alpha$
Partícula beta	${}^{0}_{-1}e$ ou ${}^{0}_{-1}\beta$
Pósitron	${}^{0}_{1}e$

A **captura de elétron** é a captura pelo núcleo de um elétron da nuvem eletrônica ao redor do núcleo. O rubídio-81 sofre decaimento dessa maneira, como mostrado na Equação 21.6:

$$ {}^{81}_{37}Rb + {}^{0}_{-1}e \text{ (elétron do orbital)} \longrightarrow {}^{81}_{36}Kr \qquad [21.6] $$

Uma vez que o elétron é consumido em vez de ser formado no processo, ele é mostrado do lado dos reagentes na equação. A captura de elétron, como a emissão de pósitron, tem o efeito de converter um próton em um nêutron:

$$ {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{1}_{0}n \qquad [21.7] $$

A Tabela 21.2 resume os símbolos usados para representar as várias partículas elementares normalmente encontradas nas reações nucleares.

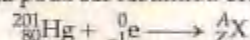
COMO FAZER 21.2

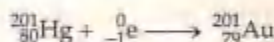
Escreva as equações nucleares para os seguintes processos: **(a)** mercúrio-201 sofre captura de elétron; **(b)** tório-231 decai para formar protactínio-231.

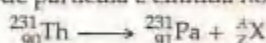
Solução

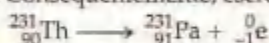
Análise e Planejamento: devemos escrever as equações nucleares balanceadas nas quais as massas e as cargas dos reagentes e produtos são iguais. Podemos começar escrevendo os símbolos químicos completos para os núcleos e para as partículas do decaimento dadas no problema.

Resolução: **(a)** A informação dada na pergunta pode ser resumida como:

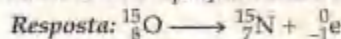
$$ {}^{201}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{A}_{Z}X $$

Como os números de massa devem ter a mesma soma em ambos os lados da equação, $201 + 0 = A$. Portanto, o núcleo do produto deve ter um número de massa de 201. De maneira semelhante, fazendo o balanceamento dos números atômicos obtêm-se $80 - 1 = Z$. Assim, o número atômico do núcleo do produto deve ser 79, que o identifica como ouro (Au):

$$ {}^{201}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{201}_{79}Au $$

(b) Nesse caso devemos determinar que tipo de partícula é emitida no curso do decaimento radioativo:

$$ {}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa + {}^{A}_{Z}X $$

A partir de $231 = 231 + A$ e $90 = 91 + Z$, deduzimos que $A = 0$ e $Z = -1$. De acordo com a Tabela 21.2, a partícula com essas características é a partícula beta (elétron). Conseqüentemente, escrevemos o seguinte:

$$ {}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa + {}^{0}_{-1}e $$

PRATIQUE

Escreva uma equação nuclear balanceada para a reação na qual o oxigênio-15 sofre emissão de pósitron.

Resposta: ${}^{15}_{8}O \longrightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{0}_{1}e$

21.2 Padrões de estabilidade nuclear

A estabilidade de um núcleo em particular depende de uma variedade de fatores, e nenhuma regra simples permite-nos dizer se um núcleo em particular é radioativo e como ele deve decair. Entretanto, existem várias observações empíricas que ajudam na determinação da estabilidade de um núcleo.

Razão nêutron–próton

Uma vez que cargas semelhantes se repelem, pode parecer surpreendente que um grande número de prótons possam estar localizados dentro do pequeno volume do núcleo. Entretanto, a distâncias pequenas, uma força de atração, chamada *força nuclear forte*, existe entre os núcleons. Os nêutrons estão intimamente envolvidos nessa força de atração. Todos os núcleos com dois ou mais prótons contêm nêutrons. Quanto mais os prótons se apertam no

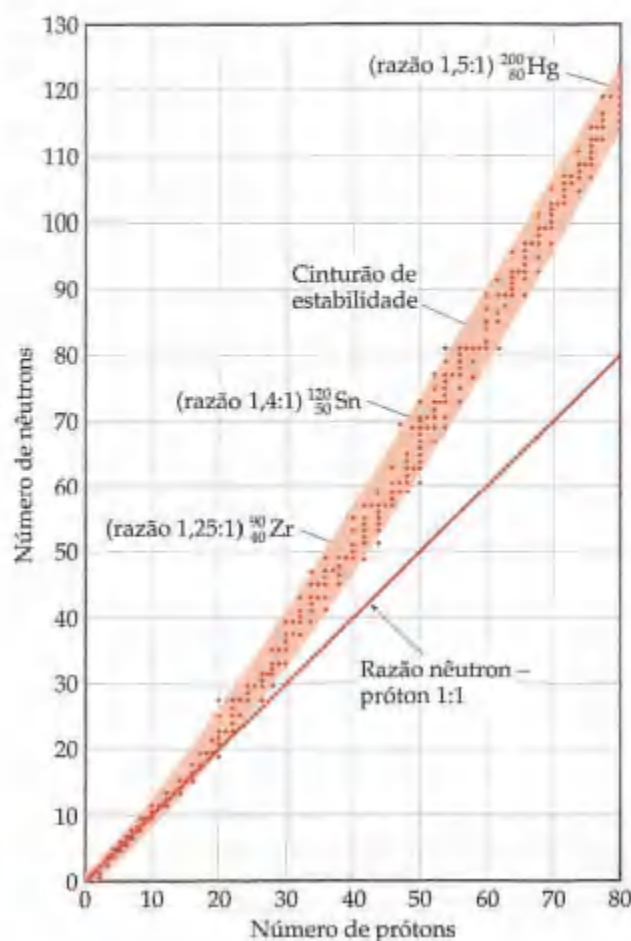



Figura 21.2 Gráfico do número de nêutrons *versus* o número de prótons em núcleos estáveis. À medida que o número atômico aumenta, a razão nêutron–próton dos núcleos estáveis aumenta. Os núcleos estáveis estão localizados na área sombreada do gráfico conhecida como cinturão de estabilidade. A maioria dos núcleos radioativos ocorre fora desse cinturão.

núcleo, mais nêutrons são necessários para manter o núcleo unido. Os núcleos estáveis com baixos números atômicos (até aproximadamente 20) têm praticamente números iguais de nêutrons e prótons. De fato, o número de nêutrons necessário para criar um núcleo estável aumenta mais rapidamente que o número de prótons, como mostrado na Figura 21.2. Portanto, a razão nêutron–próton dos núcleos estáveis aumenta com o aumento do número atômico.

A parte sombreada na Figura 21.2 é a área na qual os núcleos estáveis são encontrados e é conhecida como *cinturão de estabilidade*. Este termina no elemento 83 (bismuto). *Todos os núcleos com 84 prótons ou mais (número atômico ≥ 84) são radioativos*. Por exemplo, todos os isótopos do urânio, número atômico 92, são radioativos.

O tipo de decaimento radioativo que um radionuclídeo sofre depende em grande extensão da razão nêutron–próton comparada com as de núcleos próximos dentro do cinturão de estabilidade. Podemos visualizar três situações gerais:

1. *Os núcleos acima do cinturão de estabilidade (altas razões nêutron–próton)*. Esses núcleos ricos em nêutrons podem diminuir suas razões e moverem-se no sentido do cinturão de estabilidade emitindo uma partícula beta. A emissão beta diminui o número de nêutrons e aumenta o número de prótons em um núcleo, como mostrado na Equação 21.3.
2. *Os núcleos abaixo do cinturão de estabilidade (baixas razões nêutrons–prótons)*. Esses núcleos ricos em próton podem aumentar suas razões emitindo pósitron ou capturando elétron. Ambos os tipos de decaimento aumentam o número de nêutrons e diminuem o número de prótons, como mostrado nas equações 21.5 e 21.7. A emissão de pósitron é mais comum que a captura de elétron entre os núcleos mais leves; entretanto, a captura de elétrons torna-se de modo crescente mais comum à medida que a carga nuclear aumenta.
3. *Os núcleos com números atômicos ≥ 84*. Esses núcleos mais pesados, que se localizam acima do canto direito superior da banda de estabilidade, tendem a sofrer emissão alfa. A emissão de uma partícula alfa diminui tanto o número de nêutrons quanto o número de prótons em 2, movendo o núcleo diagonalmente no sentido do cinturão de estabilidade.

Essas três situações estão resumidas na Figura 21.3.

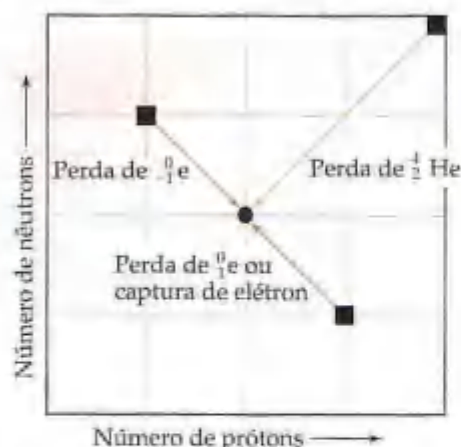



Figura 21.3 Os resultados da emissão alfa ($^{4}_{2}$He), emissão beta ($^{0}_{-1}$e) emissão de pósitron ($^{0}_{1}$e) e captura de elétron no número de prótons e nêutrons em um núcleo. Indo da esquerda para a direita e de baixo para cima, cada quadrado representa um próton ou nêutron adicional, respectivamente. Indo no sentido inverso indica a perda de um próton ou nêutron.

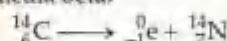
COMO FAZER 21.3

Determine o modo de decaimento de **(a)** carbono-14; **(b)** xenônio-118.

Solução

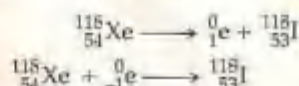
Análise e Planejamento: pede-se determinar os modos de decaimento de dois núcleos. Para isso devemos calcular as razões nêutron–próton e comparar os valores com os que se localizam dentro do cinturão de estabilidade mostrado na Figura 21.2.

Resolução: (a) O carbono tem número atômico 6. Assim, o carbono-14 tem 6 prótons e 14 – 6 = 8 nêutrons, dando-lhe uma razão nêutron–próton de $\frac{8}{6}$ = 1,3. Os elementos com baixos números atômicos normalmente têm núcleos estáveis com números de nêutrons e prótons aproximadamente iguais. Assim, o carbono-14 tem uma alta razão nêutron–próton; espera-se que ele decaia emitindo uma partícula beta:

$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow\ ^{0}_{-1}\text{e} + ^{14}_{7}\text{N}$$

Esse de fato é o modo de decaimento observado para o carbono-14.

(b) O xenônio tem número atômico 54. Portanto, o xenônio-118 tem 54 prótons e 118 – 54 = 64 nêutrons, fornecendo-lhe uma razão nêutron–próton de $\frac{64}{54}$ = 1,2. De acordo com a Figura 21.2, os núcleos estáveis nessa região do cinturão de estabilidade têm maiores razões nêutron–próton que o xenônio-118. O núcleo pode aumentar essa razão pela de pósitron ou da captura de elétrons:

$$^{118}_{54}\text{Xe} \longrightarrow\ ^{0}_{1}\text{e} + ^{118}_{53}\text{I}$$

$$^{118}_{54}\text{Xe} + ^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow\ ^{118}_{53}\text{I}$$

Nesse caso ambos os modos de decaimento são observados.

Comentário: tenha em mente que as normas de procedimento nem sempre funcionam. Por exemplo, o tório-233, $^{233}_{90}$Th, que poderíamos esperar sofrer decaimento alfa, na realidade sofre decaimento beta. Além disso, alguns núcleos radioativos na realidade localizam-se dentro do cinturão de estabilidade. Tanto $^{146}_{60}$Nd quanto $^{148}_{60}$Nd, por exemplo, são estáveis e localizam-se no cinturão de estabilidade, entretanto, $^{147}_{60}$Nd, que se localiza entre eles, é radioativo.

PRATIQUE

Determine o modo de decaimento de **(a)** plutônio-239; **(b)** índio-120.

Respostas: **(a)** decaimento α; **(b)** decaimento β

Série de radioatividade

Alguns núcleos, como urânio-238, não podem ganhar estabilidade por uma única emissão. Em decorrência, ocorre uma série de emissões sucessivas. Como mostrado na Figura 21.4, urânio-238 decai para tório-234, que é radioativo e decai para protactínio-234. Esse núcleo também é instável e, subseqüentemente, decai. Tais reações sucessivas continuam até que um núcleo estável, chumbo-206, é formado. Uma série de reações nucleares que começa com um núcleo instável e termina com um núcleo estável é conhecida como **série de radioatividade**, ou **série de desintegração nuclear**. Três dessas séries ocorrem na natureza. Além dessa série que começa com urânio-238 e termina com chumbo-206, existe uma que começa com urânio-235 e termina com chumbo-207, e uma que começa com tório-232 e termina com chumbo-208.

Observações adicionais

Duas observações adicionais podem ajudá-lo a determinar a estabilidade nuclear:

- Núcleos com 2, 8, 20, 28, 50 ou 82 prótons e 2, 8, 20, 28, 50, 82 ou 126 nêutrons, geralmente são mais estáveis que núcleos que não contêm esses números de núcleons. Esses números de prótons e nêutrons são chamados **números mágicos**.
- Núcleos com números pares tanto de prótons quanto de nêutrons geralmente são mais estáveis que os com números ímpares de núcleons, como mostrado na Tabela 21.3.

Essas observações podem ser entendidas em termos do *modelo de níveis do núcleo*, no qual os núcleons são descritos como localizados em níveis de maneira semelhante à estrutura de níveis para os elétrons nos átomos. Exatamente como determinados números de elétrons (2, 8, 18, 36, 54 e 86) correspondem às configurações eletrônicas de

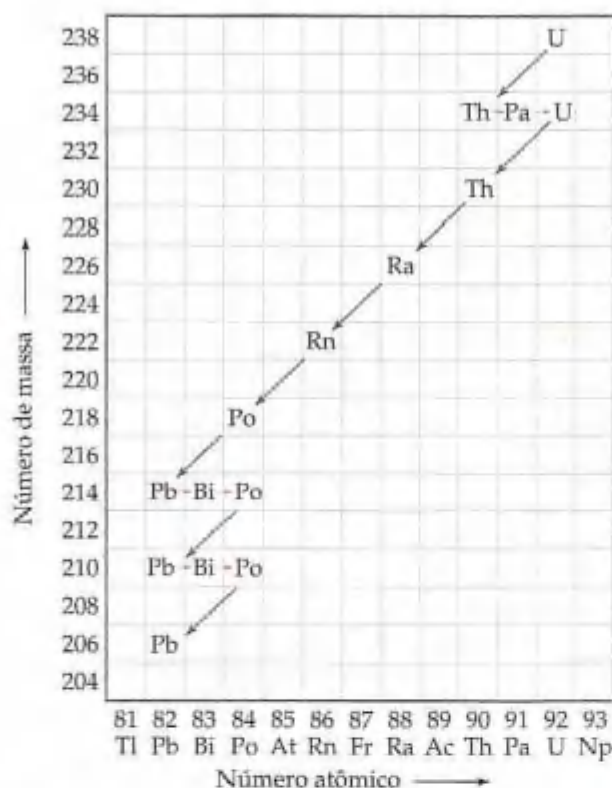



Figura 21.4 Série de desintegração nuclear para urânio-238. O núcleo de $^{238}_{92}U$ decai para $^{234}_{90}Th$. Os processos de decaimentos subseqüentes eventualmente formam o núcleo estável de $^{206}_{82}Pb$. Cada seta inclinada corresponde à perda de uma partícula alfa; cada seta na horizontal corresponde à perda de uma partícula beta.

níveis completos mais estáveis, os números mágicos também representam níveis completos no núcleo. Como um exemplo da estabilidade dos núcleos com números mágicos de núcleons, observe que a série de radioatividade representada na Figura 21.4 termina com a formação do núcleo estável de $^{206}_{82}Pb$, que tem um número mágico de prótons (82).

A evidência sugere também que pares de prótons e pares de nêutrons têm uma estabilidade especial, de forma análoga aos pares de elétrons nas moléculas. Portanto, os núcleos estáveis com um número par de prótons e número par de nêutrons são muito mais numerosos do que os com números ímpares (Tabela 21.3).

TABELA 21.3 Número de isótopos estáveis com números pares e ímpares de prótons e nêutrons

Número de isótopos estáveis	Prótons	Nêutrons
157	Par	Par
53	Par	Ímpar
50	Ímpar	Par
5	Ímpar	Ímpar

COMO FAZER 21.4

Quais dos seguintes núcleos são especialmente estáveis: $^{4}_{2}He$, $^{40}_{20}Ca$, $^{98}_{43}Tc$?

Solução

Análise e Planejamento: pede-se identificar os núcleos especialmente estáveis. Para isso observamos se os números de prótons e nêutrons correspondem aos números mágicos.

Resolução: o núcleo de $^{4}_{2}He$ (a partícula alfa) tem número mágico tanto de prótons (2) quanto de nêutrons (2) e é muito estável. O núcleo de $^{40}_{20}Ca$ também tem número mágico tanto de prótons (20) quanto de nêutrons (20) e é especialmente estável.

O núcleo de $^{98}_{43}Tc$ não tem número mágico nem de prótons nem de nêutrons. Na realidade, ele tem números ímpares de prótons (43) e nêutrons (55). Existem poucos núcleos estáveis com números ímpares tanto de prótons quanto de nêutrons. Na realidade, o tecnécio-98 é radioativo.

PRATIQUE

Quais dos seguintes núcleos você esperava exibir estabilidade especial: $^{118}_{50}Sn$, $^{210}_{85}At$, $^{208}_{82}Pb$?

Resposta: $^{118}_{50}Sn$, $^{208}_{82}Pb$

21.3 Transmutações nucleares

Até aqui examinamos as reações nucleares nas quais um núcleo decai espontaneamente. Um núcleo pode também trocar de identidade se ele for atingido por um nêutron ou por outro núcleo. As reações nucleares induzidas dessa forma são conhecidas como **transmutações nucleares**.

A primeira conversão de um núcleo em outro foi realizada em 1919 por Ernest Rutherford. Ele teve sucesso na conversão de nitrogênio-14 em oxigênio-17, mais um próton, usando partículas alfa de alta velocidade emitidas por rádio. A reação é:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H \qquad [21.8]$$

Essa reação demonstra que as reações nucleares podem ser induzidas quando se golpeia o núcleo com partículas tais como as partículas alfa. Tais reações possibilitaram sintetizar centenas de radioisótopos em laboratório.

As transmutações nucleares são, algumas vezes, representadas listando-se, em ordem, os núcleos-alvo, as partículas a ser bombardeadas, a partícula ejetada, e o núcleo do produto. Escrita dessa maneira, a Equação 21.8 é $^{14}_{7}N(\alpha, p)^{17}_{8}O$. A partícula alfa, o próton e o nêutron são abreviados como α, p e n, respectivamente.

COMO FAZER 21.5

Escreva a equação nuclear balanceada para o processo resumido como $^{27}_{13}Al\ (n, \alpha)\ ^{24}_{11}Na$.

Solução

Análise e Planejamento: devemos passar da forma descritiva simplificada da reação nuclear para a equação nuclear balanceada. Isso equivale a escrever n e α mostrando seus índices inferiores e superiores.

Resolução: o n é a abreviatura para um nêutron ($^{1}_{0}n$), e α representa uma partícula alfa ($^{4}_{2}He$). Conseqüentemente, a equação nuclear é:

$$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{24}_{11}Na + ^{4}_{2}He$$

PRATIQUE

Usando uma notação curta, escreva a reação nuclear

$$^{16}_{8}O + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{13}_{7}N + ^{4}_{2}He$$

Resposta: $^{16}_{8}O\ (\alpha, p)^{13}_{7}N$

Figura 21.5 Desenho esquemático de um ciclotron. As partículas carregadas são aceleradas ao redor do anel, aplicando-se voltagem alternante aos dês.

Uso de partículas carregadas

As partículas carregadas, como as partículas alfa, devem se mover muito mais rapidamente para superar a repulsão eletrostática entre elas e o núcleo-alvo. Quanto maior a carga nuclear no projétil ou no alvo, mais rápido o projétil deve se mover para realizar uma reação nuclear. Muitos métodos têm sido inventados para acelerar partículas carregadas, usando campos magnéticos e eletrostáticos fortes. Esses **aceleradores de partículas**, popularmente chamados 'quebradores de átomos', possuem nomes como *ciclotron* e *sincrotron*. O ciclotron está ilustrado na Figura 21.5. Os eletrodos ocos na forma de D são chamados 'dês', por terem o formato da letra D. As partículas do projétil são introduzidas em uma câmara de vácuo com o ciclotron. As partículas são, depois, aceleradas tornando os dês carregados positiva e negativamente de modo alternado. Os ímãs colocados acima e abaixo dos dês mantêm as partículas em movimento em um caminho espiral até que elas finalmente se desviem para fora do ciclotron e saiam para atingir uma substância-alvo. Os aceleradores de partículas têm sido usados principalmente para sintetizar elementos pesados e para investigar a estrutura fundamental da matéria. A Figura 21.6 mostra uma vista aérea do Fermilab, o Laboratório Acelerador Nacional, próximo de Chicago.

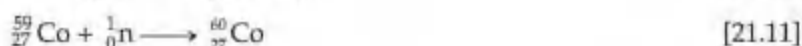
Figura 21.6 Vista aérea do Laboratório Acelerador Nacional Fermi, na Batavia, Illinois, Estados Unidos. As partículas são aceleradas a energias muito altas, circulando-as pelos ímãs no anel, que têm circunferência de 6,3 km.

Uso de nêutrons

Muitos isótopos sintéticos usados em quantidade na medicina e na pesquisa científica são preparados usando nêutrons como projéteis. Como os nêutrons são neutros, eles não são repelidos pelo núcleo. Conseqüentemente, eles não precisam ser acelerados, como as partículas carregadas, para provocar reações nucleares. (Na realidade, eles não podem ser acelerados.) Os nêutrons necessários são produzidos pelas reações que ocorrem nos reatores nucleares. O cobalto-60, por exemplo, usado no tratamento do câncer, é produzido pela captura de nêutron. O ferro-58 é colocado em um reator nuclear, onde ele é bombardeado por nêutrons. Ocorre a seguinte seqüência de reações:

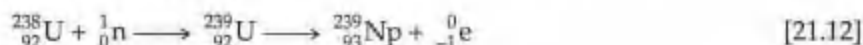
$$^{58}_{26}\text{Fe} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{59}_{26}\text{Fe} \qquad [21.9]$$

$$^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow ^{59}_{27}\text{Co} + ^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.10]$$

$$^{59}_{27}\text{Co} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{60}_{27}\text{Co} \qquad [21.11]$$

Elementos transurânicos

As transmutações artificiais têm sido usadas para produzir os elementos com número atômico acima de 92. Eles são conhecidos como **elementos transurânicos** porque aparecem imediatamente após o urânio na tabela periódica. Os elementos 93 (netúnio, Np) e 94 (plutônio, Pu) foram descobertos inicialmente em 1940. Eles foram produzidos pelo bombardeamento de urânio-238 com nêutrons:

$$^{238}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\text{Np} + ^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.12]$$

$$^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.13]$$

Os elementos com números atômicos grandes normalmente são formados em pequenas quantidades nos aceleradores de partículas. O cúrio-242, por exemplo, é formado quando um alvo de plutônio-239 é atingido com partículas alfa aceleradas:

$$^{239}_{94}\text{Pu} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{242}_{96}\text{Cm} + ^{1}_{0}\text{n} \qquad [21.14]$$

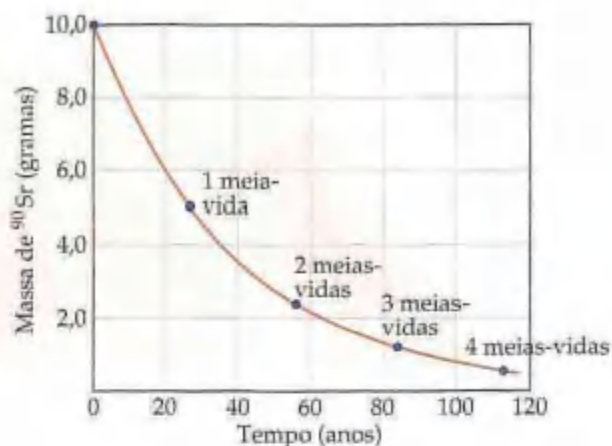
Em 1994, uma equipe de cientistas europeus sintetizou o elemento 111 pelo bombardeamento de um alvo de bismuto, por vários dias, com um feixe de átomos de níquel:

$$^{209}_{83}\text{Bi} + ^{64}_{28}\text{Ni} \longrightarrow ^{272}_{111}\text{X} + ^{1}_{0}\text{n}$$

Surpreendentemente, a descoberta deles foi baseada na detecção de apenas três átomos do novo elemento. Os núcleos têm vida muito curta, e eles sofrem decaimento alfa em milissegundos após suas sínteses. O mesmo grupo de cientistas relatou também do elemento 112 em 1996. Até a edição deste livro, os nomes e os símbolos ainda não tinham sido escolhidos para os novos elementos.

21.4 Velocidades de decaimento radioativo

Por que alguns radioisótopos, como urânio-238, são encontrados na natureza, enquanto outros não o são e devem ser sintetizados? Para responder a essa pergunta, você precisa compreender que diferentes núcleos sofrem decaimento radioativo com diferentes velocidades. Muitos radioisótopos decaem basicamente de maneira completa em questão de segundos ou menos, de forma que não os encontramos na natureza. O urânio-238, por outro

Figura 21.7 Decaimento de uma amostra de 10,0 g de $^{90}_{38}Sr$ ($t_{1/2}$ = 28,8 anos).

lado, decai muito lentamente; por isso, apesar de sua instabilidade, ainda podemos observá-lo na natureza. Uma importante característica de um radioisótopo é sua velocidade de decaimento.

O decaimento radioativo é um processo cinético de primeira ordem. Recorde-se de que um processo de primeira ordem tem **meia-vida** característica, que é o tempo necessário para metade de certa quantidade de uma substância reagir. (Seção 14.4) As velocidades de decaimento dos núcleos são normalmente abordadas em termos de meias-vidas. Cada isótopo tem sua própria meia-vida característica. Por exemplo, a meia-vida do estrôncio-90 é 28,8 anos. Se começarmos com 10,0 g de estrôncio-90, apenas 5,0 g desse isótopo permaneceriam após 28,8 anos, 2,5 g após outros 28,8 anos, e assim por diante. O estrôncio-90 decai para ítrio-90, como mostrado na Equação 21.15:

ANIMAÇÃO
Processo de primeira ordem

ATIVIDADES
Decaimento radioativo, meia-vida

$$^{90}_{38}Sr \longrightarrow \, ^{90}_{39}Y + \, ^{0}_{-1}e \qquad [21.15]$$

A perda de estrôncio-90 como função do tempo é mostrada na Figura 21.7.

Meias-vidas tão curtas quanto milionésimos de um segundo e tão longa quanto bilhões de anos são conhecidas. As meias-vidas de alguns radioisótopos estão relacionadas na Tabela 21.4. Uma importante característica das meias-vidas é que elas não são afetadas por condições externas como temperatura, pressão ou estado de combinação química. Conseqüentemente, ao contrário dos produtos químicos tóxicos, os átomos radioativos não podem ser submetidos inofensivamente a reação química ou por qualquer outro tratamento. Nesse ponto, não podemos fazer nada, mas deixar que esses núcleos percam a radioatividade em suas velocidades características. No meio tempo devemos tomar precauções para isolar os radioisótopos por causa do perigo da radiação que podem causar.

TABELA 21.4 As meias-vidas e tipos de decaimento para vários radioisótopos

	Isótopo	Meia-vida	Tipo de decaimento
Radioisótopos naturais	$^{238}_{92}U$	$4,5 \times 10^{9}$	Alfa
	$^{235}_{92}U$	$7,0 \times 10^{8}$	Alfa
	$^{232}_{92}Th$	$1,4 \times 10^{10}$	Alfa
	$^{40}_{19}K$	$1,3 \times 10^{9}$	Beta
	$^{14}_{6}C$	5.715	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}Pu$	24.000	Alfa
	$^{137}_{55}Cs$	30	Beta
	$^{90}_{38}Sr$	28,8	Beta
	$^{131}_{53}I$	0,022	Beta

COMO FAZER 21.6

A meia-vida do cobalto-60 é 5,3 anos. Quanto restará de uma amostra de 1,000 mg de cobalto-60 depois de um período de 15,9 anos?

Solução

Análise e Planejamento: dada a meia-vida para o cobalto-60, pede-se calcular a quantidade de cobalto-60 que restará de uma amostra de 1,000 mg depois de um período de 15,9 anos. Para fazer isso utilizamos a meia-vida constante e característica do processo de decaimento.

Resolução: um período de 15,9 anos é três meias-vidas para o cobalto-60. No final de uma meia-vida, sobra 0,500 mg de cobalto-60, 0,250 mg no final de duas meias-vidas e 0,125 mg no final de três meias-vidas.

PRATIQUE

O carbono-11, usado em imagem médica, tem meia-vida de 20,4 min. Os nuclídeos de carbono-11 são formados e a seguir incorporados dentro de um composto desejado. A amostra resultante é injetada no paciente e a imagem médica é obtida. Todo o processo leva cinco meias-vidas. Qual porcentagem de carbono-11 original resta no final desse tempo?

Resposta: 3,12%

Datação

Como a meia-vida de qualquer nuclídeo é constante, a meia-vida pode servir como um relógio nuclear para determinar as idades de diferentes objetos. O carbono-14, por exemplo, tem sido usado para determinar a idade de materiais orgânicos (Figura 21.8). O procedimento é baseado na formação de carbono-14 por captura de nêutron na atmosfera superior:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}p \qquad [21.16]$$

Essa reação fornece uma fonte de carbono-14 pequena, mas razoavelmente constante. O carbono-14 é radioativo, sofrendo decaimento beta com meia-vida de 5.715 anos:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e \qquad [21.17]$$

Ao usar datação de radiocarbono, geralmente supomos que a razão entre o carbono-14 e o carbono-12 na atmosfera tem sido constante por pelo menos 50 mil anos. O carbono-14 é incorporado ao dióxido de carbono, que é por sua vez incorporado, pela fotossíntese, dentro de moléculas contendo carbono mais complexas nos vegetais. Quando os vegetais são ingeridos por animais, o carbono-14 incorpora-se a eles. Uma vez que um vegetal ou animal vivo tem ingestão constante de compostos de carbono, ele é capaz de manter uma razão entre o carbono-14 e o carbono-12, idêntica à da atmosfera. Entretanto, quando o organismo morre, ele não ingere mais compostos de carbono para repor o carbono-14, perdido pelo do decaimento radioativo. A razão de carbono-14 em relação ao carbono-12 conseqüentemente diminui. Medindo-se essa razão e comparando-a com a da atmosfera, podemos estimar a idade de um objeto. Por exemplo, se a razão diminui para a metade da atmosfera, podemos concluir que o objeto tem meia-vida, ou seja, 5.715 anos. Esse método não pode ser usado para datar objetos com mais de 50 mil anos. Depois desse período de tempo a radioatividade é muito baixa para ser medida precisamente.

Figura 21.8 O manto de Turim, um tecido de linho de mais de 4 m de comprimento, ostenta uma imagem apagada de um homem, visto aqui em um negativo da fotografia da imagem. Alega-se que o manto foi a mortalha de Jesus Cristo. Vários testes têm sido realizados nos fragmentos do tecido para determinar origem e idade. Os cientistas, usando datação de radiocarbono, concluíram que o linho foi feito entre 1260 e 1390 d.C.

A técnica de datação de radiocarbono tem sido conferida comparando as idades de árvores determinadas pela contagem de seus anéis e por análise de radiocarbono. À medida que uma árvore cresce, ela adiciona um anel a cada ano. Com o envelhecimento, o carbono-14 decai, enquanto a concentração de carbono-12 permanece constante. Os dois métodos de datação coincidem com diferenças de aproximadamente 10% de erro. A maioria da madeira usada nesses testes era de pinheiros da Califórnia, que atingem idades de até 2 mil anos. Usando árvores que morreram em um tempo conhecido de centenas de anos atrás, é possível fazer comparações até aproximadamente 5000 a. C.

Outros isótopos podem ser usados analogamente para datar vários tipos de objetos. Por exemplo, leva aproximadamente $4{,}5 \times 10^9$ anos para metade de uma amostra de urânio-238 decair para chumbo-206. A idade das pedras contendo urânio pode, conseqüentemente, ser determinada medindo-se a razão entre chumbo-206 e urânio-238 que de alguma forma incorpora-se à pedra por meio de processos químicos normais em vez de ser por decaimento radioativo; a pedra conteria também grandes quantidades do isótopo mais abundante chumbo-208. Na ausência de grandes quantidades desse isótopo 'geonormal' do chumbo, supõe-se que todo o chumbo-206 foi em alguma época urânio-238.

As pedras mais antigas encontradas na Terra têm aproximadamente 3×10^9 anos. Essa idade indica que a crosta terrestre tem sido sólida por no mínimo esse período de tempo. Os cientistas estimam que foi necessário de 1 a $1{,}5 \times 10^9$ anos para a Terra resfriar e sua superfície tornar-se sólida. Isso coloca a idade da Terra entre 4,0 a $4{,}5 \times 10^9$ (aproximadamente 4,5 bilhões) de anos.

Cálculos baseados na meia-vida

Até aqui a abordagem tem sido principalmente qualitativa. Agora consideramos o tópico de meias-vidas a partir de um ponto de vista mais quantitativo. Essa abordagem permite-nos responder questões dos seguintes tipos: como determinamos a meia-vida de urânio-238? Analogamente, como determinamos quantitativamente a idade de um objeto?

O decaimento radioativo é um processo cinético de primeira ordem. Sua velocidade, conseqüentemente, é proporcional ao número de núcleos radioativos N na amostra:

$$\text{Velocidade} = kN \qquad [21.18]$$

A constante de velocidade de primeira ordem, k, é chamada *constante de decaimento*. A velocidade na qual uma amostra decai é chamada de **atividade**, e é geralmente expressa como o número de desintegrações observadas por unidade de tempo. O **bequerel** (Bq) é a unidade SI para expressar a atividade de determinada fonte radioativa (isto é, a velocidade na qual as desintegrações nucleares ocorrem). Um bequerel é definido como desintegração por segundo. Uma unidade mais antiga, mas ainda utilizada, é o **curie** (Ci), definida como $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo, velocidade de decaimento de 1 g de rádio. Portanto, uma amostra de 4,0 mCi de cobalto-60 sofre $(4{,}0 \times 10^{-3}) \times (3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo$) = 1{,}5 \times 10^8$ desintegrações por segundo e tem uma atividade de $1{,}5 \times 10^8$ Bq. À medida que uma amostra radioativa decai, a quantidade de radiação que emana da amostra também decai. Por exemplo, a meia-vida do cobalto-60 é 5,26 anos. A amostra de 4,0 mCi de cobalto-60 teria, após 5,26 anos uma atividade de radiação de 2,0 mCi, ou $7{,}5 \times 10^7$ Bq.

Como vimos na Seção 14.4, uma lei de velocidade de primeira ordem pode ser transformada na seguinte equação:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \qquad [21.19]$$

Nessa equação t é o intervalo de tempo do decaimento, k é a constante de decaimento, N_0 é o número inicial de núcleos (no tempo zero) e N_t é o número restante após esse intervalo. Tanto a massa de um radioisótopo em particular quanto sua atividade são proporcionais ao número de núcleos radioativos. Assim, a razão da massa a qualquer tempo t em relação à massa em $t = 0$ ou a razão entre as atividades no tempo t e no tempo $t = 0$ podem ser substituídas por N_t/N_0 na Equação 21.19.

A partir da Equação 21.19, podemos obter a relação entre a constante de decaimento, k, e a meia-vida $t_{1/2}$. (Seção 14.4)

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} \qquad [21.20]$$

Assim, se conhecermos o valor da constante de decaimento ou a meia-vida, podemos calcular o valor da outra.

COMO FAZER 21.7

Uma rocha contém 0,257 mg de chumbo-206 para cada miligrama de urânio-238. A meia-vida para o decaimento de urânio-238 a chumbo-206 é $4{,}5 \times 10^9$ anos. Qual a idade da rocha?

Solução

Análise e Planejamento: foi dito que uma amostra de rocha tem determinada quantidade de chumbo-206 para qualquer unidade de massa de urânio e pede-se estimar a idade da rocha. Presumivelmente chumbo-206 deve-se inteiramente ao decaimento de urânio-238, para formar chumbo-206, com uma meia-vida conhecida. Para aplicar as expressões cinéticas de primeira ordem (equações 21.19 e 21.20) para calcular o tempo decorrido desde que a rocha foi formada, precisamos primeiro calcular quanto de urânio-238 havia inicialmente para cada 1 miligrama que permanece hoje.

Resolução: vamos supor que a rocha contenha hoje 1,000 mg de urânio-238. A quantidade de urânio-238 na rocha quando ela foi formada dessa forma é igual a 1,000 mg mais a quantidade que decaiu para chumbo-206. Obtemos a última quantidade multiplicando a massa atual de chumbo-206 pela razão entre o número de massa do urânio e o número de massa do chumbo, no qual ele decaiu. O total original de $^{238}_{92}U$ era, portanto,

$$\text{Original } ^{238}_{92}\text{U} = 1{,}000 \text{ mg} + \frac{238}{206}(0{,}257 \text{ mg})$$

$$= 1{,}297 \text{ mg}$$

Usando a Equação 21.20, podemos calcular a constante de decaimento para o processo a partir de sua meia-vida:

$$k = \frac{0{,}693}{4{,}3 \times 10^{9} \text{ ano}} = 1{,}5 \times 10^{-10} \text{ ano}^{-1}$$

A reorganização da Equação 21.19 para achar o tempo, t, e a substituição das grandezas conhecidas, fornece:

$$t = -\frac{1}{k}\ln\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1{,}5 \times 10^{-10} \text{ano}^{-1}}\ln\frac{1{,}000}{1{,}297} = 1{,}7 \times 10^{9} \text{ ano}$$

PRATIQUE

Um objeto de madeira de um sítio arqueológico é submetido a uma datação de radiocarbono. A atividade da amostra devido ao ^{14}C é medida como sendo de 11,6 desintegrações por segundo. A atividade de uma amostra de carbono de massa igual de madeira fresca é 15,2 desintegrações por segundo. A meia-vida de ^{14}C é 5.715 anos. Qual é a idade da amostra arqueológica?

Resposta: 2.230 anos.

COMO FAZER 21.8

Se começamos com 1,000 g de estrôncio-90, 0,953 g permanecerá após 2,00 anos. **(a)** Qual é a meia-vida do estrôncio-90? **(b)** Quanto de estrôncio-90 restará depois de 5,00 anos? **(c)** Qual é a atividade inicial da amostra em Bq e Ci?

Solução **(a) Análise e planejamento:** pede-se calcular a meia-vida, $t_{1/2}$, com base nos dados que nos dizem quanto de um núcleo radioativo decaiu em determinado período de tempo ($N_0 = 1{,}000$ g, $N_t = 0{,}953$ g e $t = 2{,}00$ anos). Fazemos isso, primeiro calculando a constante de velocidade para o decaimento, k, então usando-a para calcular $t_{1/2}$.

Resolução: a Equação 21.19 é resolvida para a constante de decaimento, k, depois a Equação 20.20 é usada para calcular a meia-vida, $t_{1/2}$:

$$k = -\frac{1}{t}\ln\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{2{,}00 \text{ ano}}\ln\frac{0{,}953 \text{ g}}{1{,}000 \text{ g}}$$

$$= -\frac{1}{2{,}00 \text{ ano}}(-0{,}0481) = 0{,}0241 \text{ ano}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{0{,}0241 \text{ ano}^{-1}} = 28{,}8 \text{ ano}$$

(b) Análise e Planejamento: pede-se calcular a quantidade de um radionuclídeo que permanece após determinado período de tempo, N_t, usando a quantidade inicial, N_0, e a constante de velocidade para decaimento, k, calculada no item (a).

Resolução: de novo usando a Equação 21.19, com $k = 0{,}0241 \text{ ano}^{-1}$, temos:

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = -kt = -(0{,}0241 \text{ ano}^{-1})(5{,}00 \text{ anos}) = -0{,}120$$

N_t/N_0 é calculado a partir de $\ln(N_t/N_0) = -0{,}120$ usando e^x ou a função INV LN de uma calculadora:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-0{,}120} = 0{,}887$$

Uma vez que $N_0 = 1{,}000$ g, temos:

$$N_t = (0{,}887)N_0 = (0{,}887)(1{,}000 \text{ g}) = 0{,}887 \text{ g}$$

(c) Análise e planejamento: pede-se calcular a atividade da amostra em bequerels e curies. Para isso devemos calcular o número de desintegrações por segundo por átomo, a seguir multiplicar pelo número de átomos na amostra.

Resolução: o número de desintegrações por átomo por segundo é determinado pela constante de velocidade k.

$$k = \left(\frac{0{,}0241}{\text{ano}}\right)\left(\frac{1 \text{ ano}}{365 \text{ d}}\right)\left(\frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}}\right)\left(\frac{1 \text{ h}}{3.600 \text{ s}}\right) = 7{,}64 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

Para obter o número total de desintegrações por segundo, calculamos o número de átomos na amostra e o multiplicamos por k, onde expressamos k como o número de desintegrações por átomo por segundo:

$$(1{,}00 \text{ g de } ^{90}\text{Sr})\left(\frac{1 \text{ mol de } ^{90}\text{Sr}}{90 \text{ g } ^{90}\text{Sr}}\right)\left(\frac{6{,}02 \times 10^{23} \text{ átomos de Sr}}{1 \text{ mol de } ^{90}\text{Sr}}\right) = 6{,}7 \times 10^{21} \text{ átomos de } ^{90}\text{Sr}$$

$$\text{Desintegrações totais/s} = \left(\frac{7{,}64 \times 10^{-10} \text{ desintegrações}}{\text{átomo·s}}\right)(6{,}7 \times 10^{21} \text{ átomos})$$

$$= 5{,}1 \times 10^{12} \text{ desintegrações/s}$$

Como um Bq é uma desintegração por segundo, a atividade é exatamente $5{,}1 \times 10^{12}$ Bq. A atividade em Ci é determinada por:

$$(5{,}1 \times 10^{12} \text{ desintegrações/s})\left(\frac{1 \text{ Ci}}{3{,}7 \times 10^{10} \text{ desintegrações/s}}\right) = 1{,}4 \times 10^{2} \text{ Ci}$$

Usamos apenas dois algarismos significativos nos produtos desses cálculos porque não sabemos a massa atômica do ^{90}Sr com mais de dois algarismos significativos sem procurar em uma fonte especial.

PRATIQUE

Uma amostra a ser usada em imagem médica é rotulada com ^{18}F, que tem meia-vida de 110 min. Qual porcentagem de atividade inicial permanece após 300 min?

Resposta: 15,1%

21.5 Detecção de radioatividade

Figura 21.9 Dosímetro de crachá. Crachás como este na lapela de um trabalhador são usados para monitorar a extensão na qual o indivíduo tem sido exposto à radiação de alta energia. A dose de radiação é determinada a partir da extensão do obscurecimento do filme no dosímetro. O monitoramento da radiação, dessa maneira, ajuda a prevenir a superexposição de pessoas cujos trabalhos requerem o uso de materiais radioativos ou raios X.

Uma variedade de métodos tem sido desenvolvida para detectar emissões de substâncias radioativas. Becquerel descobriu a radioatividade por causa do efeito da radiação em lâminas fotográficas. As lâminas e filmes fotográficos têm há muito sido usados para detectar a radioatividade. A radiação afeta o filme fotográfico do mesmo modo que os raios X. Com cuidado, o filme pode ser usado para fornecer uma medida quantitativa de atividade. Quanto maior a exposição à radiação, maior a área de revelação do negativo. As pessoas que trabalham com substâncias radioativas carregam um crachá de filme para gravar a extensão de suas exposições à radiação (Figura 21.9).

A radioatividade pode também ser detectada e medida com um dispositivo conhecido como **contador Geiger**. A operação do contador Geiger é baseada na ionização da matéria, provocada pela radiação. Os íons e elétrons produzidos pela radiação ionizante permite a condução de uma corrente elétrica. O desenho básico de um contador Geiger é mostrado na Figura 21.10. Ele consiste de um tubo metálico cheio com gás. O cilindro tem uma 'janela' de material que pode ser penetrado por raios alfa, beta ou gama. No centro do tubo está um fio. O fio é conectado a um terminal de uma fonte de corrente direta, e o cilindro metálico está ligado ao outro terminal. A corrente flui entre o fio e o cilindro metálico quando os íons são produzidos pela radiação que entra. O pulso de corrente criado quando a radiação entra no tubo é amplificada; cada pulso é contado como uma medida da quantidade de radiação.

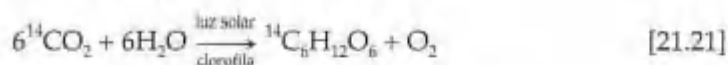
Figura 21.10 Representação esquemática de um contador Geiger.

Determinadas substâncias eletronicamente excitadas por radiação podem também ser usadas para detectar e medir a radiação. Por exemplo, algumas substâncias excitadas pela radiação liberam luz à medida que os elétrons retornam a seus estados de energia mais baixos. Essas substâncias são chamadas *substâncias fosforescentes*. As diferentes substâncias respondem a diferentes partículas. O sulfeto de zinco, por exemplo, responde às partículas alfa. Um instrumento chamado **contador de cintilações** (Figura 21.11) é usado para detectar e medir radiação, baseado nos sinais de luz produzidos quando a radiação atinge uma substância fosforescente apropriada. Os sinais são amplificados eletronicamente e contados para medir a quantidade de radiação.

Figura 21.11 Contador de cintilação, usado para medir quantitativamente o nível de radiação.

Rastreador radioativo

Como os radioisótopos podem ser facilmente detectados, eles podem ser usados para seguir um elemento por suas reações químicas. A incorporação dos átomos de carbono a partir de CO_2 na glicose na fotossíntese, por exemplo, tem sido estudada usando CO_2 contendo carbono-14.

$$6^{14}CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{luz solar}} {}^{14}C_6H_{12}O_6 + O_2 \qquad [21.21]$$

CO_2 é conhecido como marcado com carbono-14. Os dispositivos de detecção como os contadores de cintilação seguem o carbono-14 à medida que ele se move de CO_2 por vários compostos intermediários da glicose.

O uso de radioisótopos é possível porque todos os isótopos de um elemento têm propriedades químicas praticamente idênticas. Quando uma pequena quantidade de um radioisótopo é misturada com isótopos naturais estáveis do mesmo elemento, todos os isótopos passam pelas mesmas reações juntos. O caminho do elemento é revelado pela radioatividade dos radioisótopos. Em virtude de o radioisótopo poder ser usado para seguir o caminho do elemento, ele é chamado **rastreador radioativo**.

21.6 Variações de energia nas reações nucleares

As energias associadas às reações nucleares podem ser consideradas com a ajuda da famosa equação de Einstein que relaciona massa e energia:

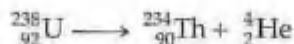
$$E = mc^2 \qquad [21.22]$$

Nessa equação E significa energia, m significa massa e c significa a velocidade da luz, $3{,}00 \times 10^8$ m/s. Essa equação afirma que a massa e a energia de um objeto são diretamente proporcionais. Se um sistema perde massa, ele perde energia (exotérmico); se ganha massa, ganha energia (endotérmico). Como a constante de proporcionalida-

de na equação, c^2, é um número tão grande, mesmo pequenas variações na massa são acompanhadas por grandes variações de energia.

As variações de massa nas reações químicas são muito pequenas para se detectar facilmente. Por exemplo, a variação de massa associada à combustão de um mol de CH_4 (processo exotérmico) é $-9{,}9 \times 10^{-9}$ g. Uma vez que a variação de massa é tão pequena, é possível tratar as reações químicas como se as massas fossem conservadas.

As variações de massa e as variações de energia associadas nas reações nucleares são muito maiores que as das reações químicas. A variação de massa acompanhando o decaimento radioativo de um mol de urânio-238, por exemplo, é 50 mil vezes maior que aquela para a combustão de CH_4. Vamos examinar a variação de energia para essa reação nuclear:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Os núcleos nessas reações têm as seguintes massas: $^{238}_{92}$U, 238.0003 *u*; $^{234}_{90}$Th, 233,9942 *u*; e $^{4}_{2}$He, 4,0015 *u*. A variação de massa, Δm, é a massa total dos produtos menos a massa dos reagentes. A variação de massa para o decaimento de um *mol* de urânio-238 pode, então, ser expressa em gramas:

$$233{,}9942 \text{ g} + 4{,}0015 \text{ g} - 238{,}0003 \text{ g} = -0{,}0046 \text{ g}$$

O fato de o sistema ter perdido massa indica que o processo é exotérmico. Todas as reações nucleares espontâneas são exotérmicas.

A variação de energia por mol associada a essa reação pode ser calculada usando as equações de Einstein:

$$\Delta E = \Delta(mc^2) = c^2 \Delta m$$

$$= (2{,}9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(-0{,}0046 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ kg}}{1.000 \text{ g}}\right)$$

$$= -4{,}1 \times 10^{11} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = -4{,}1 \times 10^{11} \text{ J}$$

Observe que Δm é convertido em quilogramas, a unidade SI de massa, para obter ΔE em joules, a unidade SI de energia.

COMO FAZER 21.9

Qual a energia dispendida ou ganha quando um mol de cobalto-60 sofre decaimento beta: $^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{60}_{28}\text{Ni}$? A massa do átomo de $^{60}_{27}$Co é 59,933819 *u*, e a de $^{60}_{28}$Ni é 59,930788 *u*.

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular a variação de energia em uma reação nuclear. Para isso devemos calcular a variação de massa no processo. Foram dadas as massas dos núcleos na reação. Nós as calculamos levando em conta as massas dos elétrons que contribuem para as massas atômicas.

Resolução: um átomo de $^{60}_{27}$Co tem 27 elétrons. A massa de um elétron é $5{,}4858 \times 10^{-4}$ *u*. (Veja a lista de constantes fundamentais no encarte deste livro.) Subtraímos a massa de 27 elétrons da massa do *átomo* de $^{60}_{27}$Co para encontrar a massa do *núcleo* de $^{60}_{27}$Co:

$$59{,}933819\ u - (27)(5{,}4858 \times 10^{-4}\ u) = 59{,}919007\ u \text{ (ou 59,919007 g/mol)}$$

Analogamente, para $^{60}_{28}$Ni, a massa do núcleo é:

$$59{,}930788\ u - (28)(5{,}4858 \times 10^{-4}\ u) = 59{,}915428\ u \text{ (ou 59,915428 g/mol)}$$

A variação de massa em uma reação nuclear é a massa total dos produtos menos a massa dos reagentes:

$$\Delta m = \text{massa do elétron} + \text{massa do núcleo de } {}^{60}_{28}\text{Ni} - \text{massa do núcleo de } {}^{60}_{27}\text{Co}$$

$$= 0{,}00054858\ u + 59{,}915428\ u - 59{,}919007\ u$$

$$= -0{,}003031\ u$$

Portanto, quando um mol de cobalto-60 decai,

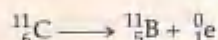
$$\Delta m = -0{,}003031 \text{ g}$$

Como a massa diminui ($\Delta m < 0$), a energia é liberada ($\Delta E < 0$). A quantidade de energia liberada *por mol* de cobalto-60 é calculada usando a Equação 21.22:

$$\Delta E = c^2 \Delta m$$
$$= (2{,}9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(-0{,}003031 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ kg}}{1.000 \text{ g}}\right)$$
$$= -2{,}724 \times 10^{11} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 2{,}724 \times 10^{11} \text{ J}$$

PRATIQUE

A emissão de pósitron a partir de ^{11}C,

$$^{11}_{6}C \longrightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{1}e$$

ocorre com liberação de $2{,}87 \times 10^{11}$ J por mol de ^{11}C. Qual é a variação de massa por mol de ^{11}C nessa reação nuclear?

Resposta: $-3{,}19 \times 10^{-3}$ g

Energia de coesão do núcleo

Os cientistas descobriram na década de 30 que as massas dos núcleos são sempre menores que as massas dos núcleons individuais dos quais eles são compostos. Por exemplo, o núcleo de hélio-4 tem massa de 4,00150 *u*. A massa de um próton é 1,00728 *u*, e a de um nêutron, 1,00866 *u*. Conseqüentemente, dois prótons e dois nêutrons têm massa total de 4,03188 *u*:

$$\text{Massa de dois prótons} = 2(1{,}00728\ u) = 2{,}01456\ u$$
$$\text{Massa de dois nêutrons} = 2(1{,}00866\ u) = 2{,}01732\ u$$
$$\text{Massa total} = 4{,}03188\ u$$

A massa dos núcleons individuais é 0,03038 *u* maior que a massa do núcleo de hélio-4:

$$\text{Massa de dois prótons e dois nêutrons} = 4{,}03188\ u$$
$$\text{Massa do núcleo de } {}^{4}_{2}\text{He} = 4{,}00150\ u$$
$$\text{Diferença de massa} = 0{,}03038\ u$$

A diferença de massa entre um núcleo e seus núcleons constituintes é chamada **perda de massa**. A origem da perda de massa é rapidamente entendida se considerarmos que a energia deve ser adicionada ao núcleo para quebrá-lo em prótons e nêutrons separados:

$$\text{Energia} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow 2\,{}^{1}_{1}\text{p} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n} \qquad [21.23]$$

A química e a vida Aplicações médicas dos rastreadores radioativos

Os rastreadores radioativos têm encontrado grande uso como ferramentas de diagnóstico na medicina. A Tabela 21.5 relaciona alguns dos rastreadores radioativos e seus usos. Esses radioisótopos são incorporados em um composto administrado ao paciente, geralmente por via intravenosa. O uso diagnóstico desses isótopos é baseado na habilidade de o composto radioativo localizar-se e concentrar-se no órgão ou tecido sob investigação. O iodo-131, por exemplo, tem sido usado para testar a atividade das glândulas tireóides. Essa glândula é o único utilitário importante de iodo no corpo. O paciente bebe uma solução de NaI contendo iodo-131. Apenas uma pequena quantidade é usada de tal forma que o paciente não receba uma dose prejudicial de radioatividade. Um contador Geiger colocado próximo da tireóide, na região do pescoço, determina a habilidade da tireóide em absorver o iodo. A tireóide normal absorverá aproximadamente 12% do iodo em poucas horas.

As aplicações médicas dos rastreadores radioativos são ainda ilustradas pela tomografia por emissão de pósitron (PET). O PET é usado para diagnóstico clínico de muitas doenças. Nesse método, compostos contendo radionuclídeos que decaem por emissão de pósitron são injetados no paciente. Esses compostos são escolhidos para permitir aos pesquisadores monitorar o fluxo sangüíneo, as velocidades metabólicas da glicose e do oxigênio e outras funções biológicas. Alguns dos trabalhos mais interessantes envolvem o estudo do cérebro, que depende da glicose para a maioria de sua energia. As variações em como esse açúcar é metabolizado ou usado pelo cérebro pode sinalizar uma patologia como câncer, epilepsia ou esquizofrenia.

TABELA 21.5 Alguns radionuclídeos usados como rastreadores radioativos

Nuclídeo	Meia-vida	Área estudada do corpo
Iodo-131	8,04 dias	Tireóide
Ferro-59	44,5 dias	Glóbulos vermelhos
Fósforo-32	14,3 dias	Olhos, fígado, tumores
Tecnécio-99	6,0 horas	Coração, ossos, fígado e pulmões
Sódio-24	14,8 horas	Sistema circulatório

O composto a ser detectado no paciente deve ser marcado com um radionuclídeo, que é um emissor de pósitron. Os nuclídeos mais usados são carbono-11 (meia-vida de 20,4 min), flúor-18 (meia-vida de 110 min), oxigênio-15 (meia-vida de 2 min) e nitrogênio-13 (meia-vida de 10 min). A glicose, por exemplo, pode ser marcada como ^{11}C. Como as meias-vidas dos emissores de pósitrons são curtas, o químico deve incorporar rapidamente o radionuclídeo no açúcar e injetar o composto imediatamente. O paciente é colocado em um aparelho (Figura 21.2 (a)) que mede a emissão de pósitron e constrói uma imagem, baseada em computação, do órgão no qual o composto que está emitindo é localizado. A natureza dessa imagem (Figura 21.12(a)) fornece a chave para a presença de doenças ou outras anormalidades e ajuda os pesquisadores médicos a entender como uma doença em particular afeta o funcionamento do cérebro.

(a)

(b)

Figura 21.12 (a) Na tomografia por emissão de pósitron (PET) é injetada em um paciente uma solução de um composto marcado com radionuclídeo, que rapidamente se move para o cérebro. Os núcleos radioativos no composto emitem pósitrons. O aparelho de PET mede as emissões de pósitron e revela uma imagem tridimensional do cérebro. (b) Imagens de PET do cérebro humano mostrando áreas ativas no comportamento compulsivo-obsessivo. Cada vista representa uma seção transversal diferente do cérebro. As áreas amarelas e vermelhas são as áreas ativas, como indicado pelo fluxo de sangue detectado pelo rastreador radioativo.

A adição de energia a um sistema deve ser acompanhada por aumento proporcional na massa. A variação de massa para a conversão de hélio-4 em núcleons separados é $\Delta m = 0{,}03038\ u$, como mostrado nos cálculos. A energia necessária para esse processo é calculada como segue:

$$\Delta E = c^2 \Delta m$$

$$= (2{,}9979 \times 10^8\ \text{m/s})^2 (0{,}03038\ u)\left(\frac{1\ \text{g}}{6{,}022 \times 10^{23}\ u}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}}{1.000\ \text{g}}\right)$$

$$= 4{,}534 \times 10^{-12}\ \text{J}$$

A energia necessária para separar um núcleo em seus núcleons é chamada **energia de coesão nuclear**. Quanto maior a energia de coesão, mais estável é o núcleo no sentido da decomposição. As energias de coesão nuclear de hélio-4 e de outros núcleos (ferro-56 e urânio-238) são comparadas na Tabela 21.6. As energias de coesão por núcleon (isto é, a energia de coesão de cada núcleo dividida pelo número total de núcleons naquele núcleo) estão também comparadas nessa tabela.

TABELA 21.6 Perdas de massa e energias de coesão para três núcleos

Núcleo	Massa do núcleo (u)	Massa dos núcleons individuais (u)	Perda de massa (u)	Energia de coesão (J)	Energia de coesão por núcleon (J)
${}^{4}_{2}He$	4,00150	4,03188	0,03038	$4,53 \times 10^{-12}$	$1,13 \times 10^{-12}$
${}^{56}_{26}Fe$	55,92068	56,44914	0,52846	$7,90 \times 10^{-11}$	$1,41 \times 10^{-12}$
${}^{238}_{92}U$	238,00031	239,93451	1,93420	$2,89 \times 10^{-10}$	$1,21 \times 10^{-12}$

As energias de coesão por núcleo podem ser usadas para comparar as estabilidades de diferentes combinações de núcleons (tais como 2 prótons e 2 nêutrons arranjados como ${}^{4}_{2}He$ ou 2 ${}^{2}_{1}H$). A Figura 21.13 mostra um gráfico da energia de coesão por núcleon contra o número de massa. A energia de coesão por núcleon primeiro aumenta em ordem de grandeza à medida que o número de massa aumenta, atingindo $1,4 \times 10^{-12}$ J para os núcleos cujos números de massa estão na vizinhança do ferro-56. Ela, então, diminui lentamente até aproximadamente $1,2 \times 10^{-12}$ J para núcleos muito pesados. Essa tendência indica que os núcleos de números de massa intermediários estão mais fortemente coesos (e, conseqüentemente, mais estáveis) que os com números de massa menores ou maiores. Essa tendência tem duas conseqüências significativas: a primeira, os núcleos mais pesados ganham estabilidade e, por isso, liberam energia se forem fragmentados em dois núcleos de tamanho médio. Esse processo, conhecido como **fissão**, é usado para gerar energia em usinas de energia nuclear; a segunda é que até mesmo maiores quantidades de energia são liberadas se núcleos muito leves são combinados ou fundidos para fornecer núcleos mais massivos. Esse processo de **fusão** é essencial para produção de energia no Sol.Veremos mais de perto a fissão nas seções 21.7 e 21.8.

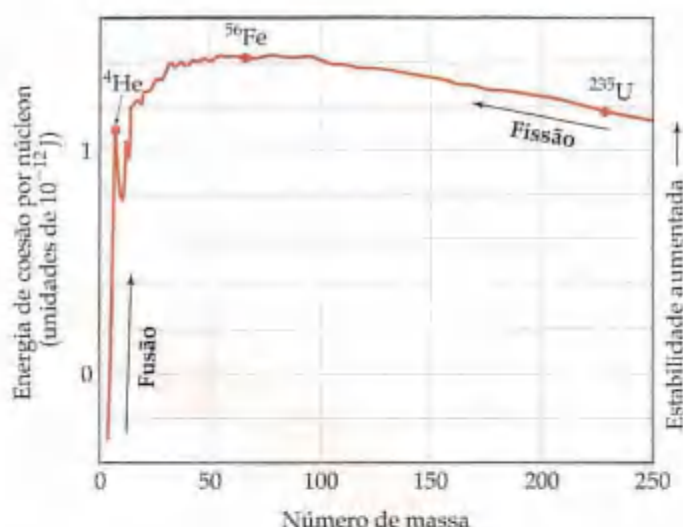



Figura 21.13 A energia de coesão média por núcleon aumenta até um máximo nos números de massa de 50 a 60 e diminui lentamente depois. Como resultado dessas tendências, a fusão de núcleos leves e a fissão de núcleos pesados são processos exotérmicos.

21.7 Fissão nuclear

De acordo com a abordagem das variações de energia nas reações nucleares (Seção 21.6), tanto a divisão de núcleos pesados (fissão) quanto a união de núcleos leves (fusão) são processos exotérmicos. As usinas de energia nuclear comerciais e a maioria das formas de armamentos nucleares dependem do processo de fissão nuclear para suas operações. A primeira fissão nuclear a ser descoberta foi a do urânio-235. Esse núcleo, bem como os de urânio-233 e plutônio-239, sofre fissão quando atingidos por um nêutron movendo-se lentamente.[2] Esse processo de fissão induzida é ilustrado na Figura 21.14. Um núcleo pesado pode ser dividido de muitas maneiras diferentes. Duas maneiras de divisão do núcleo de urânio-235 são mostradas nas equações 21.24 e 21.25:

2 Outros núcleos pesados podem ser induzidos a sofrer fissão. Entretanto, esses três são os únicos de importância prática.

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{137}_{52}Te + ^{97}_{40}Zr + 2^{1}_{0}n \qquad [21.24]$$

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{142}_{56}Ba + ^{91}_{36}Kr + 3^{1}_{0}n \qquad [21.25]$$

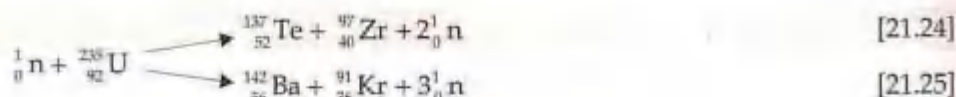
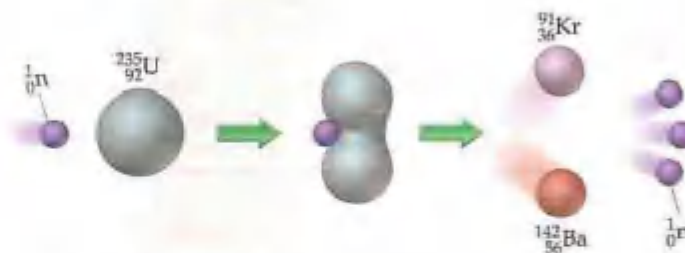



Figura 21.14 Representação esquemática da fissão do urânio-235 mostrando um de seus muitos padrões de fissão. Nesse processo, $3,5 \times 10^{-11}$ J de energia é produzida por núcleo de ^{235}U.

Mais de 200 isótopos diferentes de 35 elementos distintos têm sido descobertos entre os produtos da fissão de urânio-235. Muitos deles são radioativos.

Em média, 2,4 milhões de nêutrons são produzidos em cada fissão de urânio-235. Se uma fissão produz 2 nêutrons, eles podem provocar duas fissões. Os 4 nêutrons assim liberados podem produzir quatro fissões, e assim por diante, como mostrado na Figura 21.15. O número de fissões e a energia liberada incrementam-se rapidamente, e se o processo não for controlado, o resultado é uma explosão violenta. As reações que se multiplicam dessa maneira são chamadas de **reações em cadeia**.

Para que uma reação de fissão em cadeia ocorra, a amostra do material físsil deve ter certa massa mínima. Caso contrário, os nêutrons escapam da amostra antes que tenham a oportunidade de atingir outros núcleos e provoquem fissão adicional. A cadeia pára se forem suficientes os nêutrons perdidos. A quantidade mínima de material físsil suficiente para manter a reação em cadeia com velocidade constante de fissão é chamada **massa crítica**. Quando uma massa crítica de material estiver presente, em média um nêutron de cada fissão é subseqüentemente eficaz na produção de outra fissão. A massa crítica de urânio-235 é aproximadamente 1 kg. Se mais de uma massa crítica de material físsil estiver presente, poucos nêutrons escapam. A reação em cadeia, então, multiplica o número de fissões, que podem levar a uma explosão nuclear. Uma massa superior à massa crítica é chamada **massa supercrítica**. O efeito da massa em uma reação de fissão é ilustrado na Figura 21.16.

Figura 21.15 Reação de fissão em cadeia na qual cada uma produz dois nêutrons. O processo leva a uma aceleração da velocidade de fissão, com o número de fissões potencialmente dobrando em cada etapa.

Nêutron entrando

Núcleo

2 nêutrons da fissão

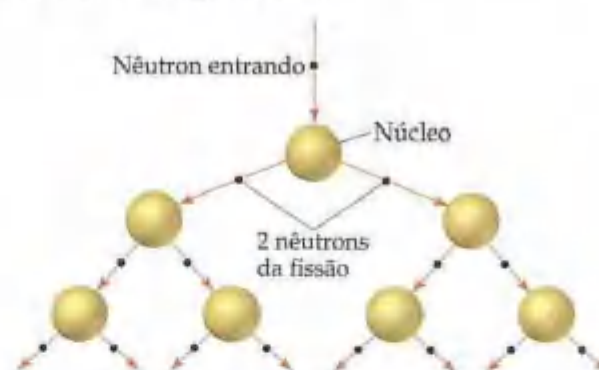



Figura 21.16 A reação em cadeia em uma massa subcrítica pára logo porque se perdem nêutrons da massa sem provocar fissão. À medida que a massa aumenta, menos nêutrons são capazes de escapar. Em uma massa supercrítica, a reação em cadeia é capaz de acelerar.

2º nêutron
3º nêutron
1º nêutron
Núcleo
Massa subcrítica (a reação em cadeia pára)

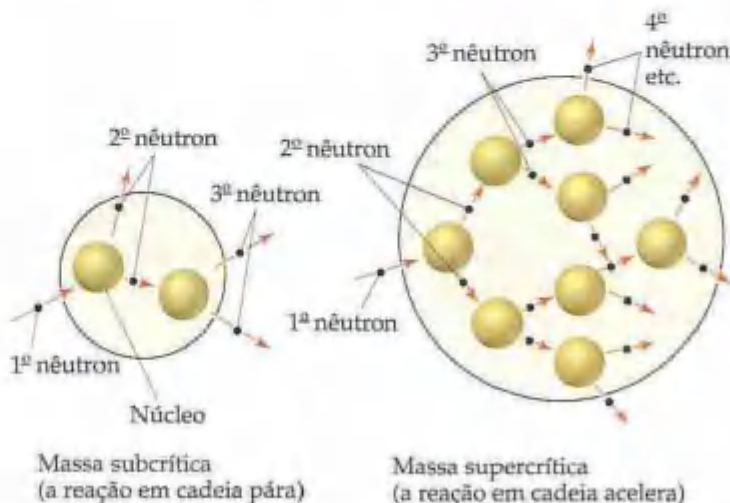
3º nêutron
4º nêutron etc.
2º nêutron
1º nêutron
Massa supercrítica (a reação em cadeia acelera)

A Figura 21.17 mostra um diagrama esquemático da primeira bomba atômica usada em guerra. Uma bomba desse tipo foi jogada em Hiroshima, Japão, em 6 de agosto de 1945. Para disparar a reação de fissão, duas massas subcríticas de urânio-235 são atiradas juntas usando explosivos químicos. As massas combinadas de urânio formam uma massa supercrítica, que leva a uma reação em cadeia rápida e sem controle e, no final, a uma explosão nuclear. A energia liberada pela bomba jogada em Hiroshima era equivalente à energia liberada por 20 mil toneladas de TNT (ela, conseqüentemente, é chamada de uma bomba de *20 quilotons*). Infelizmente, o projeto básico de uma bomba atômica com base na fissão é bastante simples. Os materiais físseis são potencialmente disponíveis para qualquer país com um reator nuclear. Essa simplicidade tem como resultado a proliferação de armas atômicas.

Figura 21.17 Projeto usado em bombas atômicas. Um explosivo convencional é usado para colocar duas massas subcríticas juntas para formar uma massa supercrítica.

Reatores nucleares

A fissão nuclear produz a energia gerada pelas usinas de energia nuclear. O 'combustível' do reator nuclear é uma substância físsil, como urânio-235. Normalmente, o urânio é enriquecido até aproximadamente 3% de urânio-235 e depois usado na forma de grânulos de UO_2. Esses grânulos enriquecidos de urânio-235 são revestidos em tubos de zircônio ou de aço inoxidável. Os bastões compostos de materiais como cádmio ou boro controlam o processo

Um olhar mais de perto Aurora da era nuclear

A fissão de urânio-235 foi atingida pela primeira vez no final da década de 30 por Enrico Fermi e seus colegas em Roma, e pouco depois disso por Otto Hahn e seus colaboradores, em Berlim. Ambos os grupos estavam tentando produzir elementos transurânicos. Em 1938 Hahn identificou o bário entre seus produtos de reação. Ele estava intrigado com essa observação e questionou a identificação porque a presença de bário era muito inesperada. E enviou uma carta detalhada descrevendo seus experimentos a Lise Meitner, uma antiga colaboradora. Meitner tinha sido forçada a deixar a Alemanha por causa do anti-semitismo do Terceiro Reich e tinha se estabelecido na Suécia. Ela suspeitou de que o experimento de Hahn indicava que um novo processo nuclear estava ocorrendo, no qual o urânio-235 se dividia. Ela chamou esse processo de *fissão nuclear*.

Meitner escreveu sobre essa descoberta para seu sobrinho, Otto Frisch, um físico que trabalhava no Instituto Niels Bohr em Copenhagen. Ele repetiu o experimento, verificando as observações de Hahn e descobrindo que quantidades muito elevadas de energia estavam envolvidas. Em janeiro de 1939 Meitner e Frisch publicaram um artigo curto descrevendo essa nova reação. Em março de 1939, Leo Szilard e Walter Zinn da Universidade de Columbia descobriram que nêutrons são mais produzidos do que usados em cada fissão. Como temos visto, isso permite um processo de reação em cadeia.

As notícias dessas descobertas e a consciência de seu potencial uso em dispositivos de explosivos espalharam-se rapidamente na comunidade científica. Vários cientistas finalmente persuadiram Albert Einstein, o físico mais famoso da época, a escrever uma carta para o Presidente Roosevelt explicando as implicações dessas descobertas. A carta de Einstein, escrita em agosto de 1939, destacava as possíveis aplicações militares da fissão nuclear e enfatizava o perigo que as armas baseadas na fissão possuiriam se elas fossem desenvolvidas pelos nazistas. Roosevelt julgou imperativo que os Estados Unidos investigassem a possibilidade de viabilização de tais armas. Mais tarde, em 1941, foi tomada a decisão de construir uma bomba com base na reação de fissão. Começou um enorme projeto de pesquisa, conhecido como Projeto Manhattan.

Em dezembro de 1942, a primeira reação em cadeia de fissão artificial auto-sustentável foi atingida em uma quadra de *squash* abandonada, na Universidade de Chicago (Figura 21.18). Essa realização levou ao desenvolvimento da primeira bomba atômica, no Laboratório Nacional de Los Alamos, no Novo México, em julho de 1945. Em agosto de 1945, os Estados Unidos jogaram bombas atômicas em duas cidades japonesas, Hiroshima e Nagasaki. A era nuclear tinha chegado.

Figura 21.18 O primeiro reator de fissão nuclear auto-sustentável construído em uma quadra de *squash* da Universidade de Chicago. A pintura descreve a cena na qual os cientistas testemunham o reator à medida que ele se tornou auto-sustentável em 2 de dezembro de 1942.

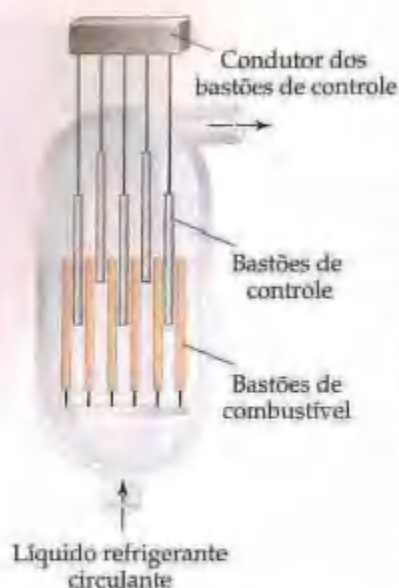



Figura 21.19 O núcleo do reator mostrando os elementos combustíveis, os bastões de controle e o líquido refrigerante.

de fissão absorvendo nêutrons. Esses *bastões de controle* regulam o fluxo de nêutrons para manter a reação em cadeia auto-sustentável, enquanto previnem o núcleo do reator de esquentar.[3]

O reator é iniciado por uma fonte emissora de nêutrons; ele é paralisado inserindo-se os bastões de controle mais profundamente dentro do núcleo do reator, o local da fissão (Figura 21.19). O núcleo do reator contém também um *moderador*, que age para diminuir a velocidade dos nêutrons de tal forma que eles possam ser mais facilmente capturados pelo combustível. Um *líquido refrigerante* circula pelo núcleo do reator para retirar o calor gerado pela fissão nuclear. O líquido refrigerante pode também servir como moderador de nêutron.

O desenho de uma usina de energia nuclear é praticamente o mesmo do de uma usina de energia que queima combustível fóssil (exceto quando a queima for substituída por um núcleo de reator). Em ambas as instâncias o vapor é usado para mover a turbina conectada a um gerador elétrico. O vapor deve ser condensado; conseqüentemente, é necessário água de refrigeração adicional, em geral obtida de fonte de grandes proporções, como um rio ou lago. O projeto de usina de energia nuclear mostrado na Figura 21.20 é atualmente o mais popular. O isolante primário, que passa pelo núcleo do reator, está em um sistema fechado. Outros isolantes nunca passam pelo núcleo do reator. Isso diminui a chance de que produtos radioativos possam escapar do núcleo. Adicionalmente, o reator é circundado por uma camada de concreto reforçado para proteger da radiação o pessoal e os residentes, bem como para proteger o reator de forças externas.

Os produtos da fissão acumulam à medida que o reator funciona. Esses produtos diminuem a eficiência do reator pela captura de nêutrons. O reator deve ser paralisado periodicamente de tal forma que o combustível nuclear possa ser trocado ou reprocessado. Quando os bastões de combustível são removidos do reator, eles são inicialmente muito reativos. Foi originalmente planejado que fossem estocados por vários meses nas piscinas no local do reator para permitir o decaimento de núcleos radioativos de vida curta. Seriam, então, transportados em recipientes protegidos para as usinas de reprocessamento onde o combustível seria separado dos produtos de fissão.

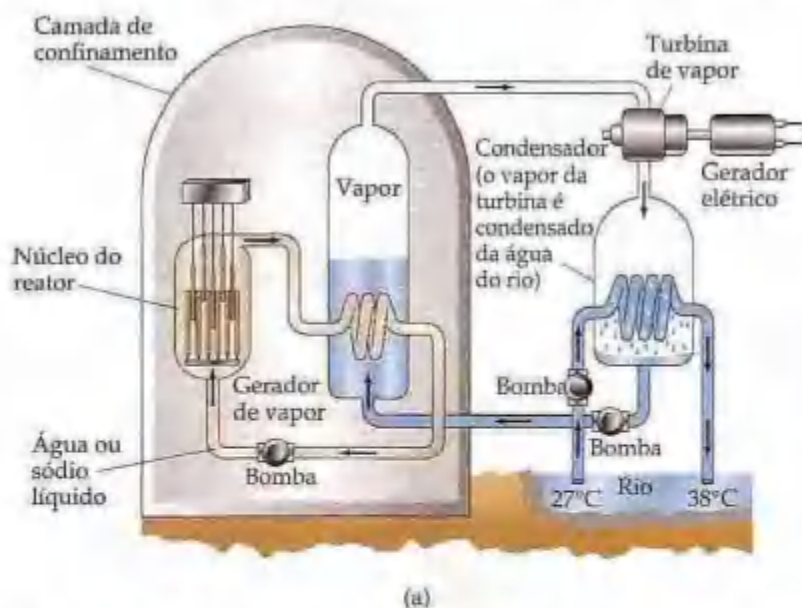



Figura 21.20 (a) Projeto básico de uma usina de energia nuclear. O calor produzido pelo núcleo do reator é carregado por um líquido refrigerante, como água ou sódio líquido, para um gerador de vapor. O vapor, então, produzido é usado para mover um gerador elétrico. (b) Uma usina de energia nuclear em Salem, Nova Jersey. Observe a camada de retenção de concreto na forma de domo.

3 O núcleo do reator não pode atingir os níveis supercríticos e explodir com a violência de uma bomba atômica porque a concentração de urânio-235 é muito baixa. Entretanto, se o núcleo superaquece, estrago suficiente poderá ocorrer para liberar materiais radioativos para o ambiente.

Entretanto, as usinas de reprocessamento têm passado por dificuldades operacionais, e existe intensa oposição ao transporte de dejetos nucleares pelas rodovias do país. Mesmo que as dificuldades de transporte sejam superadas, o alto nível de radioatividade do combustível gasto torna o reprocessamento uma operação perigosa. No momento, os tubos de combustíveis gastos são simplesmente mantidos em depósitos nos locais dos reatores.

O depósito apresenta um grave problema porque os produtos de fissão são extremamente radioativos. Estima-se que são necessárias 20 meias-vidas para que suas radioatividades atinjam níveis aceitáveis para exposição biológica. Com base na meia-vida de 28,8 anos de estrôncio-90, um dos produtos de vida mais longa e mais perigosos, os rejeitos devem ser estocados por 600 anos. Se o plutônio-239 não for removido, a estocagem deve ser por períodos ainda mais longos porque plutônio-239 tem meia-vida de 24 mil anos. Entretanto, por outro lado é desvantajoso remover plutônio-239 porque ele pode ser usado como combustível físsil.

Considerável número de pesquisa é dedicado à destinação final segura de dejetos radioativos. No momento, as possibilidades mais atrativas parecem ser a formação de vidro, cerâmica ou rochas sintéticas a partir dos dejetos, como meio de imobilizá-los. Esses materiais sólidos seriam, então, colocados em recipientes de alta resistência à corrosão e durabilidade e enterrados bem fundo. Os Estados Unidos estão atualmente investigando a Montanha Yucca, em Nevada, como um possível local de alienação. Uma vez que a radioatividade persistirá por um longo período, devem existir garantias de que os sólidos e seus recipientes não quebrarão por causa do calor gerado pelo decaimento nuclear, permitindo que a radioatividade encontre seu caminho até os poços de águas subterrâneos.

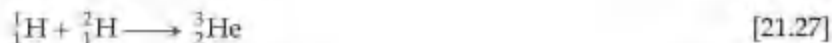
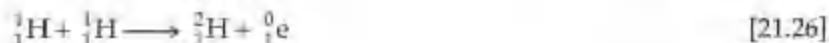
21.8 Fusão nuclear

Recorde-se, da Seção 21.6, de que a energia é produzida quando os núcleos leves são fundidos em núcleos mais pesados. As reações desse tipo são responsáveis pela energia produzida pelo Sol. Os estudos espectroscópicos indicam que o Sol é composto de 73% de H, 26% de He e apenas 1% de todos os outros elementos em massa. Entre os vários processos de fusão que se acredita ocorrer estão os seguintes:

$$ {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{0}_{1}\mathrm{e} \qquad [21.26] $$

$$ {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} \qquad [21.27] $$

$$ {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{1}_{1}\mathrm{H} \qquad [21.28] $$

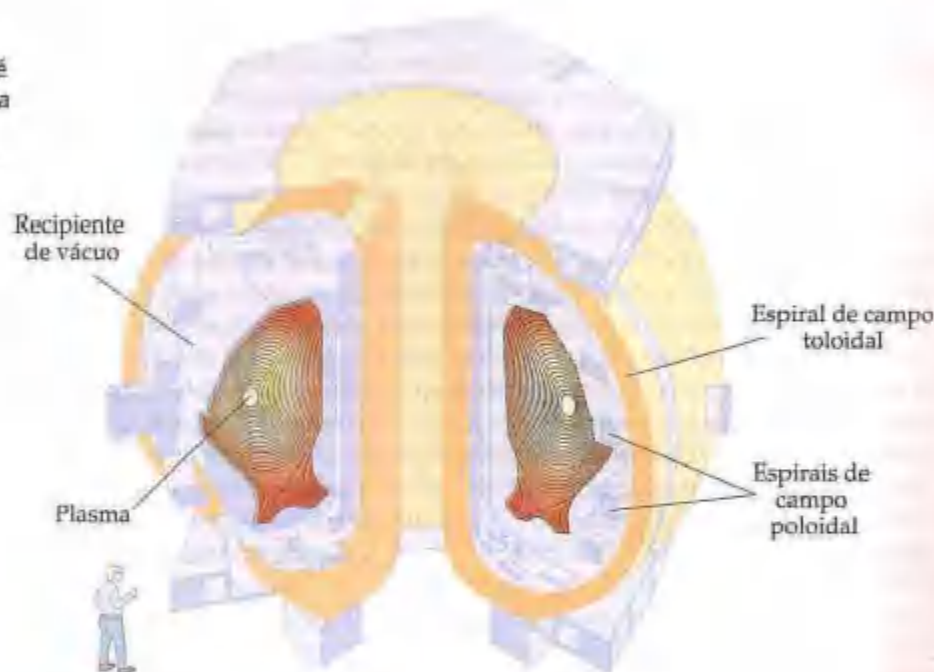
$$ {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{1}\mathrm{e} \qquad [21.29] $$

Teorias têm sido propostas para a geração de outros elementos pelo processo de fusão.

A fusão é atraente como fonte de energia por causa da disponibilidade de isótopos mais leves e porque os produtos da fusão em geral não são radioativos. Independentemente desse fato, a fusão não é atualmente usada para gerar energia. O problema é que são necessárias altas energias para superar a repulsão entre os núcleos. As energias necessárias são atingidas pelas altas temperaturas. As reações de fusão são, conseqüentemente, conhecidas também como **reações termonucleares**. A temperatura mais baixa necessária para qualquer fusão é a necessária para fundir deutério (${}^{2}_{1}\mathrm{H}$) e trítio (${}^{3}_{1}\mathrm{H}$), mostrada na Equação 21.30. Essa reação requer uma temperatura de aproximadamente 40.000.000 K:

$$ {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \qquad [21.30] $$

Temperaturas altas têm sido atingidas quando se usa uma bomba atômica para iniciar o processo de fusão. Isso é feito na bomba termonuclear ou de hidrogênio. Entretanto, essa abordagem é inaceitável para geração controlada de energia.

Inúmeros problemas devem ser superados antes de a fusão tornar-se uma fonte de energia prática. Além disso, para as altas temperaturas necessárias para iniciar a reação, existe o problema de restringir a reação. Nenhum material estrutural conhecido é capaz de resistir às enormes temperaturas necessárias para a fusão. As pesquisas têm se centrado no uso de aparelhos chamados *tokamak*, que usa campos magnéticos fortes para conter e aquecer a reação (Figura 21.21). Temperaturas de aproximadamente 3.000.000 K têm sido atingidas em um tokamak, mas isso ainda não é suficiente para iniciar uma fusão contínua. Muita pesquisa tem sido dirigida também para o uso de *lasers* poderosos para gerar as temperaturas necessárias.

Figura 21.21 Desenho do reator de teste de fusão tokamak. Um tokamak é basicamente uma 'garrafa' de ímã para confinamento e aquecimento de núcleos em um esforço no sentido de levá-los à fusão.

21.9 Efeitos biológicos da radiação

Somos continuamente bombardeados pela radiação tanto de fontes naturais quanto artificiais. Estamos expostos à radiação infravermelho, ultravioleta e visível do Sol, por exemplo, além das ondas de rádio das estações de rádio e televisão, microondas dos fornos de microondas e raios X de vários procedimentos médicos. Estamos expostos também à radioatividade do solo e de outros materiais naturais. O entendimento das diferentes energias dessas várias espécies de radiação é necessário para entender seus vários efeitos na matéria.

Quando a matéria absorve radiação, a energia da radiação pode provocar excitação ou ionização dela. A excitação ocorre quando a radiação absorvida excita os elétrons para estados de mais alta energia ou aumenta o movimento das moléculas, fazendo com que elas se movimentem, vibrem ou girem. A ionização ocorre quando a radiação remove um elétron de um átomo ou molécula. Em geral, a radiação que provoca ionização, chamada **radiação ionizante**, é muito mais prejudicial aos sistemas biológicos do que a radiação que não provoca ionização. A última, chamada **radiação não-ionizante**, é geralmente de energia mais baixa, como as radiações de radiofreqüência e eletromagnética, (Seção 6.2) ou nêutrons movendo-se lentamente. Muitos tecidos vivos contêm no mínimo 70% de água em massa. Quando o tecido vivo é irradiado, a maioria da energia da radiação é absorvida pelas moléculas de água. Portanto, é comum definir a radiação ionizante como a que pode ionizar a água, um processo que necessita de uma energia mínima de 1.216 kJ/mol. Os raios alfa, beta e gama (bem como os raios X e a radiação ultravioleta de alta energia) possuem energias acima dessa quantidade e são, conseqüentemente, formas de radiação ionizante.

Quando a radiação ionizante passa pelos tecidos vivos, os elétrons são removidos das moléculas de água, formando íons H_2O^+ altamente reativos. Um íon H_2O^+ pode reagir com outra molécula de água para formar um íon H_3O^+ e uma molécula neutra OH:

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH \qquad [21.31]$$

A molécula instável e altamente reativa OH é um **radical livre**, uma substância com um ou mais elétrons desemparelhados, como visto na estrutura de Lewis dessa molécula mostrada aqui, $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—H$. A presença do elétron desemparelhado é normalmente enfatizada escrevendo as espécies com um único ponto, ·OH. Nas células e tecidos, tais partículas podem atacar um hospedeiro das biomoléculas vizinhas para produzir novos radicais livres, os quais, por sua vez, ainda atacam outros compostos. Portanto, a formação de um único radical livre pode iniciar um grande número de reações químicas que no final das contas são capazes de romper as operações normais das células.

O estrago produzido pela radiação depende da atividade e da energia da radiação, do tempo de exposição e de se a fonte está dentro ou fora do corpo. Os raios gama são particularmente prejudiciais fora do corpo, porque penetram o tecido humano de forma muito eficiente, exatamente como os raios X. Por isso, seus danos não estão limitados à pele. Em contraste, muitos raios alfa são bloqueados pela pele, e os raios beta são capazes de penetrar apenas

cerca de 1 cm além da superfície da pele (Figura 21.22). Nenhum deles é tão perigoso quanto os raios gama, a menos que a fonte de radiação de alguma forma penetre no corpo. Dentro do corpo, os raios alfa são especialmente perigosos porque transferem suas energias eficientemente para os tecidos vizinhos, iniciando considerável estrago.

Figura 21.22 Habilidades de penetração relativa da radiação alfa, beta e gama.

Em geral, os tecidos mais prejudicados pela radiação são os que se reproduzem a uma velocidade rápida, como a medula óssea, os tecidos formadores do sangue e os nódulos linfáticos. O principal efeito da exposição prolongada a baixas doses de radiação é provocar câncer. O câncer é causado pelo estrago do mecanismo que regula o crescimento das células, induzindo as células a se reproduzirem de maneira incontrolável. A leucemia, caracterizada pelo crescimento excessivo dos glóbulos brancos, provavelmente é o principal problema de câncer associado à radiação.

À luz dos efeitos biológicos da radiação, é importante determinar se quaisquer níveis de exposição são seguros. Infelizmente, somos impedidos nas tentativas de estabelecer padrões realísticos porque não entendemos completamente os efeitos de exposição por longos períodos à radiação. Os cientistas, preocupados em estabelecer padrões saudáveis, têm usado a hipótese de que os efeitos da radiação são proporcionais à exposição, mesmo a baixas doses. Supõe-se que qualquer quantidade de radiação provoque algum risco finito de lesão, e os efeitos de altas taxas de dosagem são extrapolados para doses mais baixas. Entretanto, outros cientistas acreditam que existe um limite abaixo do qual não existem riscos de radiação. Até que evidências científicas permitam-nos decidir sobre a matéria com alguma confiança, é mais seguro supor que mesmo níveis baixos de radiação apresentam perigo.

Doses de radiação

Duas unidades normalmente usadas para medir a quantidade de exposição à radiação são o *gray* e o *rad*. O **gray** (Gy), unidade SI de dose absorvida, corresponde à absorção de 1 J de energia por quilograma de tecido. O **rad** (dose absorvida de radiação) corresponde à absorção de 1×10^{-2} J de energia por quilograma de tecido. Portanto, 1 Gy = 100 rads. O rad é a unidade mais freqüentemente usada na medicina.

Nem todas as formas de radiação danificam materiais biológicos com a mesma eficiência. Um rad de radiação alfa, por exemplo, pode produzir mais dano que um rad de radiação beta. Para corrigir essas diferenças, a dose de radiação é multiplicada por um fator que mede o dano biológico relativo causado pela radiação. Esse fator de multiplicação é conhecido como *efetividade biológica relativa* da radiação, abreviada como *EBR*. A EBR é aproximadamente 1 para a radiação gama e beta e 10 para a radiação alfa. O valor exato da EBR varia com a taxa da dose, com a dose total e com o tipo de tecido afetado. O produto da dose de radiação em rads pela EBR da radiação fornece a dose efetiva em unidades de **rem** (equivalente em roentgen por ser vivo):

$$\text{Número de rems} = (\text{número de rads})\ (\text{EBR}) \qquad [21.32]$$

A unidade SI para a dosagem efetiva é o sievert (Sv), obtida multiplicando-se EBR pela unidade SI para a dose de radiação, o gray; conseqüentemente, 1 Sv = 100 rem. O rem é a unidade de dano de radiação geralmente é usada na medicina.

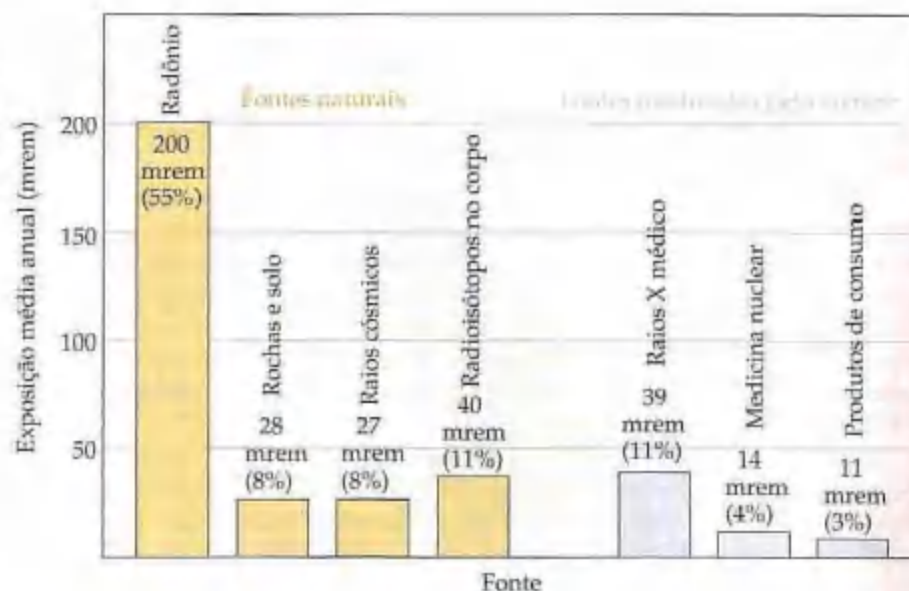
Os efeitos de exposições por período curto à radiação aparecem na Tabela 21.7. Uma exposição de 600 rem é fatal para a maioria dos humanos. Para colocar esse número em perspectiva, uma radiografia dentária normal acarreta a uma exposição de aproximadamente 0,5 mrem. A exposição média por uma pessoa em um ano com base na exposição a todas as fontes naturais de radiação ionizante (chamada *radiação de fundo*) é de aproximadamente 360 mrem.

TABELA 21.7 Efeitos de exposições por períodos curtos à radiação

Dose (rem)	Efeito
0 a 25	Nenhum efeito clínico detectável
25 a 50	Diminuição leve e temporária na contagem de glóbulos brancos
100 a 200	Náusea; diminuição significativa na contagem de glóbulos brancos
500	Morte de metade da população exposta em 30 dias após a exposição

Radônio

O gás nobre radioativo radônio tem sido veiculado nos últimos anos como um risco potencial à saúde. O radônio-222 é um produto da série de desintegração nuclear de urânio-238 (Figura 21.4) e é continuamente gerado como urânio nos decaimentos de rochas e solo. Como a Figura 21.23 mostra, estima-se que a exposição ao radônio responde por mais da metade de 360 mrem de exposição média anual à radiação ionizante.

Figura 21.23 Gráfico das fontes da exposição média anual da população dos Estados Unidos à radiação de alta energia. A exposição média total anual é 360 mrem (Dados do Relatório 93, 1987, "Exposição à Radiação Ionizante da População dos Estados Unidos" do Conselho Nacional em Proteção de Radiação).

A química e a vida Terapia por radiação

A radiação de alta energia apresenta risco à saúde por causa dos danos que ela provoca nas células. As células saudáveis são destruídas ou danificadas pela radiação, levando a desordens fisiológicas. Entretanto, a radiação pode também destruir células *não-saudáveis*, inclusive as cancerosas. Todos os cânceres são caracterizados pelo crescimento descontrolado de células anormais. Esse crescimento pode produzir massas de tecido anormal, chamadas *tumores malignos*. Os tumores malignos podem ser causados pela exposição de células saudáveis à radiação de alta energia. Entretanto, paradoxalmente, de alguma forma, os tumores malignos podem ser destruídos pela exposição à mesma radiação porque as células que se reproduzem rapidamente são muito susceptíveis aos danos da radiação. Portanto, células cancerosas são mais suscetíveis à destruição pela radiação do que células saudáveis, permitindo que a radiação seja usada de modo eficaz no tratamento do câncer. Desde 1904, os médicos tentaram usar a radiação emitida por substâncias radioativas para tratar tumores, pela destruição da massa de tecido não-saudável. O tratamento da doença por radiação de alta energia é chamado de *terapia por radiação* (ou *radioterapia*).

Muitos radionuclídeos diferentes são atualmente usados na terapia por radiação. Alguns dos mais comuns estão relacionados na Tabela 21.8, com suas meias-vidas. A maioria das meias-vidas é bastante curta, significando que esses radioisótopos emitem grande quantidade de radiação em um período curto de tempo (Figura 21.24).

TABELA 21.8 Alguns radioisótopos usados na terapia por radiação

Isótopo	Meia-vida	Isótopo	Meia-vida
^{32}P	14,3 dias	^{137}Cs	30 anos
^{60}Co	5,26 anos	^{192}Ir	74,2 dias
^{90}Sr	28,8 anos	^{198}Au	2,7 dias
^{125}I	60,25 dias	^{222}Rn	3,82 dias
^{131}I	8,04 dias	^{226}Ra	1.600 anos

Figura 21.24 Frascos que contêm um sal de césio-137, usado na terapia por radiação. O azul-brilhante é proveniente da radioatividade do césio. Em Goiânia, Brasil, em 1987, um cilindro contendo césio-137 foi deixado em uma clínica médica abandonada. O cilindro foi encontrado por pessoas que ficaram fascinadas com o estranho brilho azul. O resultado foi trágico: quatro pessoas morreram de exposição à radiação, e outras 249 foram contaminadas.

A fonte de radiação usada na terapia por radiação pode estar dentro ou fora do corpo. Em quase todos os casos ela é projetada para usar a radiação gama de alta energia emitida pelos radioisótopos. A radiação alfa e beta, que não são tão penetrantes quanto a radiação gama, pode ser bloqueada por empacotamento apropriado. Por exemplo, ^{192}Ir é normalmente administrado como 'sementes' consistindo em um núcleo de isótopo radioativo revestido com 0,1 mm de platina metálica. O revestimento de platina pára os raios alfa e beta, mas os raios gama a penetram facilmente. As sementes radioativas podem ser implantadas cirurgicamente em um tumor. Nos outros casos, a fisiologia humana permite que os radioisótopos sejam ingeridos. Por exemplo, a maioria do iodo no corpo humano termina na glândula tiróide (veja o quadro "A química e a vida" na Seção 21.6), logo o câncer da tiróide pode ser tratado usando grandes doses de ^{131}I. A terapia por radiação em órgãos mais profundos, onde um implante cirúrgico é impraticável, geralmente se usa uma 'arma' de ^{60}Co fora do corpo para atirar um feixe de raios gama no tumor. Os aceleradores de partículas são também usados como fonte externa de radiação para a terapia por radiação.

Como a radiação gama é tão fortemente penetrante, é quase impossível evitar danos às células saudáveis durante a terapia. Muitos pacientes com câncer que sofrem tratamentos por radiação experimentam efeitos colaterais desagradáveis e perigosos, como fadiga, náusea, perda de cabelos, enfraquecimento do sistema imunológico e até a morte. Em muitos casos, conseqüentemente, a terapia por radiação é usada apenas se outros tratamentos do câncer, como a *quimioterapia* (o tratamento com drogas fortes), são infrutíferos. Todavia, a terapia por radiação é uma das principais armas na luta contra o câncer.

A interação entre as propriedades químicas e nucleares do radônio torna-o um perigo à saúde. Como ele é um gás nobre, é extremamente não-reativo e, por isso, livre para escapar do solo sem reagir quimicamente ao longo de seu caminho. Ele é facilmente inalado e exalado sem nenhum efeito químico direto. Entretanto, a meia-vida de ^{222}Rn é de apenas 3,82 dias. Ele decai no radioisótopo polônio perdendo uma partícula alfa:

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow {}^{218}_{84}Po + {}^{4}_{2}He \qquad [21.33]$$

Uma vez que o radônio tem meia-vida tão curta e as partículas alfa têm alta EBR, o radônio inalado é considerado provável causa de câncer de pulmão. Entretanto, pior ainda é o produto de decaimento, polônio-218, que é um sólido que emite alfa cuja meia-vida é ainda mais curta (3,11 min) que a de radônio-222:

$$^{218}_{84}Po \longrightarrow {}^{214}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He \qquad [21.34]$$

Os átomos de polônio-218 podem ficar retidos nos pulmões, onde envolvem continuamente o delicado tecido com uma radiação alfa danosa. Estima-se que o dano resultante corresponda a 10% de mortes por câncer nos pulmões.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) recomenda que os níveis de radônio-222 não excedam a 4 pCi por litro de ar nas casas. As casas localizadas em áreas onde o conteúdo de urânio natural do solo é alto geralmente têm níveis muito maiores que este. Como resultado da advertência pública, conjuntos de teste de radônio estão facilmente disponíveis em muitas partes do país (Figura 21.25).

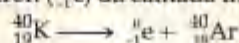
Figura 21.25 Conjunto de teste caseiro de radônio. Conjuntos como este estão disponíveis para medir os níveis de radônio em casa.

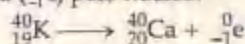
COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

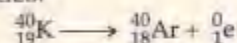
O íon potássio está presente nos alimentos e é um nutriente essencial no corpo humano. Um dos isótopos naturais do potássio, potássio-40, é radioativo. O potássio-40 tem abundância natural de 0,0117% e uma meia-vida de $t_{1/2} = 1,28 \times 10^9$ anos. Ele sofre decaimento radioativo de três maneiras: 98,2% por captura de elétron, 1,35% por emissão beta e 0,49% por emissão de pósitron. **(a)** Por que devemos esperar que ^{40}K seja radioativo? **(b)** Escreva as equações nucleares para os três modos pelos quais ^{40}K decai. **(c)** Quantos íons $^{40}K^+$ estão presentes em 1,00 g de KCl? **(d)** Quanto tempo leva para que 1,00% de ^{40}K em uma amostra sofra decaimento radioativo?

Solução **(a)** O núcleo de ^{40}K contém 19 prótons e 21 nêutrons. Existem poucos núcleos estáveis com números ímpares tanto de prótons quanto de nêutrons. (Seção 21.2)

(b) A captura de elétron é a captura de um elétron (${}^{0}_{-1}e$) da camada mais externa pelo núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{40}_{18}Ar$$

A emissão beta é a perda de uma partícula beta ($^{0}_{-1}e$) pelo núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e$$

A emissão de pósitron é a perda de $^{0}_{1}e$ pelo núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{1}e$$

(c) O número total de íons K^+ na amostra é:

$$(1{,}00 \text{ g de KCl})\left(\frac{1 \text{ mol de KCl}}{74{,}55 \text{ g de KCl}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } K^+}{1 \text{ mol de KCl}}\right)\left(\frac{6{,}022 \times 10^{23} \, K^+}{1 \text{ mol de } K^+}\right) = 8{,}08 \times 10^{21} \text{ íons } K^+$$

Desses, 0,0117% são íons $^{40}K^+$:

$$(8{,}08 \times 10^{21} \text{ íons } K^+)\left(\frac{0{,}0117 \, ^{40}\text{íons } K^+}{100 \text{ íons } K^+}\right) = 9{,}45 \times 10^{17} \text{ íons } ^{40}K^+$$

(d) A constante de decaimento (a constante de velocidade) para o decaimento radioativo pode ser calculada a partir da meia-vida usando a Equação 21.20:

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{1{,}28 \times 10^{9} \text{ ano}} = (5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano}$$

A equação de velocidade, Equação 21.19, permite-nos calcular o tempo necessário:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

$$\ln \frac{99}{100} = -((5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano})t$$

$$-0{,}01005 = -((5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano})t$$

$$t = \frac{-0{,}01005}{(-5{,}41 \times 10^{-10})/\text{ano})t} = 1{,}86 \times 10^{7})/\text{ano}$$

Isto é, levariam 18,6 milhões de anos para apenas 1,00% de ^{40}K em uma amostra decair.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 21.1 O núcleo contém prótons e nêutrons, os quais são chamados **núcleons**. Os núcleos que são **radioativos** emitem radiação espontaneamente. Esses núcleos radioativos são chamados **radionuclídeos**, e os átomos que os contêm são chamados **radioisótopos**. Quando um radionuclídeo se decompõe, diz-se que ele sofreu decaimento radioativo. Nas equações nucleares, os núcleos dos produtos e reagentes são representados fornecendo seus números de massa e seus números atômicos, bem como seus símbolos químicos. Os totais dos números de massa em ambos os lados da equação são iguais. Existem cinco tipos comuns de decaimento radioativo: emissão de **partículas alfa** ($^{4}_{2}He$), emissão de **partículas beta** ($^{0}_{-1}e$), emissão de **pósitrônio, captura de elétron** e emissão de **radiação gama** ($^{0}_{0}\gamma$).

Seção 21.2 A razão nêutron–próton é um importante fator determinante da estabilidade nuclear. Comparando a razão nêutron–próton de um nuclídeo com as do cinto de estabilidade, podemos determinar o modo de decaimento radioativo. Em geral, núcleos ricos em nêutrons tendem a emitir partículas beta; núcleos ricos em prótons tendem a emitir positrônios ou sofrer captura de elétron; e núcleos pesados tendem a emitir partículas alfa. A presença de **números mágicos** de núcleons e número par de prótons e nêutrons também ajuda a determinar a estabilidade de um núcleo. Um nuclídeo pode sofrer uma série de etapas de decaimento antes de um nuclídeo estável se formar. Essa série de etapas é chamada **série de radioatividade**, ou **série de desintegração nuclear**.

Seção 21.3 As **transmutações nucleares**, conversões induzidas de um núcleo em outro, podem ser realizadas pelo bombardeamento do núcleo com partículas carregadas ou nêutrons. Os **aceleradores de partícula** aumentam as energias cinéticas de partículas carregadas positivamente, permitindo que elas superem suas repulsões eletrostáticas pelo núcleo. As transmutações nucleares são usadas para produzir os **elementos transurânicos**, os de números atômicos maiores que o número atômico do urânio.

Seções 21.4 e 21.5 A unidade SI para a atividade de uma fonte radioativa é o **bequerel** (Bq), definida como desintegração nuclear por segundo. Uma unidade relacionada, o **curie** (Ci), corresponde a $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. O decaimento nuclear é um processo de primeira ordem. A velocidade de decaimento (**atividade**) é em conseqüência diretamente proporcional ao número de núcleos radioativos, e os radionuclídeos têm **meias-vidas** constantes. Alguns podem, portanto, ser usados para datar objetos; ^{14}C, por exemplo, é usado para datar determinados objetos orgânicos.

Os **contadores Geiger** e os **contadores de cintilação** contam as emissões de amostras radioativas. A facilidade de detecção dos radioisótopos também permite que eles sejam usados como **rastreadores radioativos**, para seguir os elementos por suas reações.

Seção 21.6 A energia produzida nas reações nucleares é acompanhada por perdas mensuráveis de massa de acordo com a relação de Einstein, $\Delta E = c^2 \Delta m$. A diferença na massa entre os núcleos e os núcleons dos quais eles são compostos é conhecida como **perda de massa**. A perda de massa de um nuclídeo torna possível calcular sua **energia de coesão nuclear**, a energia necessária para separar o núcleo de seus núcleons individuais. A energia é produzida quando núcleos pesados dividem-se (**fissão**) e quando núcleos mais leves se fundem (**fusão**).

Seções 21.7 e 21.8 O urânio-235, urânio-233 e o plutônio-239 sofrem fissão quando capturam um nêutron. A reação nuclear resultante é uma **reação nuclear em cadeia**, na qual os nêutrons produzidos em uma fissão provocam reações de fissão adicionais. Uma reação que mantém velocidade constante é chamada crítica, e a massa necessária para manter essa velocidade constante é chamada **massa crítica**. Uma massa acima da massa crítica é chamada de **massa supercrítica**. Nos reatores nucleares a fissão é controlada para gerar uma energia constante. O núcleo do reator consiste de combustível físsil, bastões em controle, um moderador e líquido refrigerante. A usina de energia nuclear lembra uma usina de energia convencional, exceto pelo fato de o núcleo do reator substituir o queimador de combustível. Existe uma preocupação com a destinação final segura dos dejetos nucleares altamente radioativos que são gerados nas usinas de energia nuclear.

A fusão nuclear requer altas temperaturas porque os núcleos devem ter altas energias cinéticas para vencer suas repulsões mútuas. Elas são, por isso, chamadas **reações termonucleares**. Ainda não é possível gerar um processo de fusão controlada.

Seção 21.9 A **radiação ionizante** tem energia suficiente para remover um elétron de uma molécula de água; a radiação com menos energia é chamada **radiação não-ionizante**. A radiação ionizante gera **radicais livres**, substâncias reativas com um ou mais elétrons desemparelhados. Os efeitos de exposição no longo termo a baixos níveis de radiação não são completamente entendidos, mas geralmente se supõe que a extensão de dano biológico varia na proporção direta do nível de exposição.

A quantidade de energia depositada no tecido biológico pela radiação é chamada dose de radiação e é medida em unidades de grays ou rads. Um **gray** (Gy) corresponde a uma dose de 1 J/kg de tecido. O **rad** é uma unidade menor; 100 rads = 1 Gy. A dose efetiva, que mede o dano biológico criado pela energia depositada, é medida em unidades de rems ou sieverts (Sv). A rem é obtida multiplicando-se o número de rads pela efetividade biológica relativa (EBR); 100 rem = 1 Sv.

Exercícios

Radioatividade

21.1 Indique o número de prótons e nêutrons nos seguintes núcleos: **(a)** $^{55}_{25}Mn$ **(b)** ^{201}Hg; **(c)** potássio-39.

21.2 Indique o número de prótons e nêutrons em cada um dos seguintes núcleos: **(a)** $^{126}_{55}Cs$; **(b)** ^{119}Sn **(c)** bário-141.

21.3 Dê o símbolo para cada uma das seguintes partículas **(a)** próton; **(b)** pósitron; **(c)** partícula beta.

21.4 Dê o símbolo para cada uma das seguintes partículas **(a)** nêutron; **(b)** elétron; **(c)** partícula alfa.

21.5 Escreva equações nucleares balanceadas para os seguintes processos: **(a)** bismuto-214 sofre decaimento beta; **(b)** ouro-195 sofre captura de elétron; **(c)** potássio-38 sofre emissão de pósitron; **(d)** plutônio-242 emite radiação alfa.

21.6 Escreva equações nucleares balanceadas para as seguintes transformações: **(a)** neodímio-141 sofre captura de elétron; **(b)** ouro-201 decai para um isótopo de mercúrio; **(c)** selênio-81 sofre decaimento beta; **(d)** estrôncio-83 decai por emissão de pósitron.

21.7 O decaimento de qual núcleo levará aos seguintes produtos: **(a)** bismuto-211 por decaimento beta; **(b)** cromo-50 por emissão de pósitron; **(c)** tântalo-179 por captura de elétron; **(d)** rádio-226 por decaimento alfa?

21.8 Qual partícula é produzida durante os seguintes processos de decaimento: **(a)** sódio-24 decai para magnésio-24; **(b)** mercúrio-188 decai para ouro-188; **(c)** iodo-122 decai para xenônio-122; **(d)** plutônio-242 decai para urânio-238?

21.9 A série natural de decaimento radioativo que começa com $^{235}_{92}U$ pára com a formação do núcleo estável de $^{207}_{82}Pb$. O decaimento acontece por meio de emissões de partículas alfa e beta. Quantas emissões de cada tipo estão envolvidas nessa série?

21.10 Uma série de decaimento radioativo que começa com $^{232}_{90}Th$ termina com a formação do nuclídeo estável $^{208}_{82}Pb$. Quantas emissões de partícula alfa e quantas emissões de partículas beta estão envolvidas na seqüência de decaimentos radioativos?

Estabilidade nuclear

21.11 Determine o tipo de processo de decaimento radioativo para os seguintes radionuclídeos: **(a)** $^{8}_{5}B$; **(b)** $^{68}_{29}Cu$; **(c)** netúnio-241; **(d)** cloro-39.

21.12 Cada um dos seguintes núcleos sofre emissão beta ou de pósitron. Determine o tipo de emissão para cada um: **(a)** $^{66}_{32}Ge$; **(b)** $^{105}_{45}Rh$; **(c)** iodo-137; **(d)** cério-133.

21.13 Indique se cada um dos seguintes nuclídeos se localiza no cinturão de estabilidade na Figura 21.1: **(a)** neônio-24; **(b)** cloro-32; **(c)** estanho-108; **(d)** polônio-216. Para qualquer um que não se localize, descreva um processo de decaimento que alteraria a razão nêutron–próton no sentido de aumentar a estabilidade.

21.14 Indique se cada um dos seguintes nuclídeos se localiza no cinturão de estabilidade na Figura 21.2: **(a)** $^{79}_{35}Br$; **(b)** $^{94}_{43}Tc$; **(c)** $^{76}_{36}Kr$; **(d)** $^{113}_{48}Cd$. Para qualquer um que não se localize, descreva um processo de decaimento que alteraria a razão nêutron–próton no sentido de aumentar a estabilidade.

21.15 Um dos nuclídeos em cada um dos seguintes pares é radioativo. Determine qual é estável: **(a)** $^{39}_{19}K$ e $^{40}_{19}K$; **(b)** ^{209}Bi e ^{208}Bi; **(c)** magnésio-25 e neônio-24. Justifique sua resposta.

21.16 Em cada um dos seguintes pares, qual nuclídeo você esperaria ser o mais abundante na natureza: **(a)** $^{115}_{48}Cd$ ou $^{112}_{48}Cd$; **(b)** $^{30}_{13}Al$ ou $^{27}_{13}Al$; **(c)** paládio-106 ou paládio-113; **(d)** xenônio-128 ou césio-128? Justifique.

21.17 Quais dos seguintes nuclídeos têm os números mágicos tanto de prótons quanto de nêutrons: **(a)** hélio-4; **(b)** carbono-12; **(c)** cálcio-40; **(d)** níquel-58; **(e)** chumbo-208?

21.18 O estanho-112 é um nuclídeo estável, mas o índio-112 é radioativo, com uma meia-vida de apenas 14 min. Como podemos explicar essa diferença na estabilidade nuclear?

21.19 Quais dos seguintes nuclídeos dos elementos do grupo 6A você esperava ser radioativo: **(a)** $^{14}_{8}O$; **(b)** $^{32}_{16}S$; **(c)** $^{78}_{34}Se$; **(d)** $^{115}_{52}Te$ ou **(e)** $^{208}_{84}Po$? Justifique suas escolhas.

21.20 Quais dos seguintes nuclídeos você esperava ser radioativo: **(a)** $^{62}_{28}Ni$; **(b)** $^{58}_{29}Cu$; **(c)** $^{108}_{47}Ag$; **(d)** tungstênio-184; **(e)** polônio-206? Justifique.

Transmutações nucleares

21.21 Por que as transmutações nucleares envolvendo nêutrons geralmente são mais fáceis de acontecer do que as que envolvem prótons ou partículas alfa?

21.22 Rutherford foi capaz de realizar as primeiras reações de transmutação por bombardeamento de núcleos de nitrogênio-14 com partículas alfa. No famoso experimento em espalhamento de partículas alfa por lâminas de ouro (Seção 2.2), entretanto, não ocorreu uma reação de transmutação nuclear. Qual é a diferença entre os dois experimentos? O que seria necessário para realizar uma reação de transmutação bem-sucedida envolvendo os núcleos de ouro e as partículas alfa?

21.23 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações nucleares fornecendo a partícula que falta:

(a) $^{32}_{16}S + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{1}_{1}p + ?$

(b) $^{7}_{4}Be + ^{0}_{-1}e$ (elétron do orbital) $\longrightarrow ?$

(c) $? \longrightarrow ^{187}_{76}Os + ^{0}_{-1}e$

(d) $^{98}_{42}Mo + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{0}n + ?$

(e) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{135}_{54}Xe + 2^{1}_{0}n + ?$

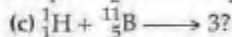
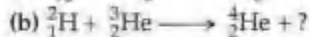
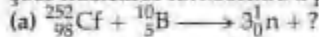
21.24 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações nucleares fornecendo a partícula que falta:

(a) $^{252}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \longrightarrow 3^{1}_{0}n + ?$

(b) $^{2}_{1}H + ^{3}_{2}He \longrightarrow ^{4}_{2}He + ?$

(c) $^{1}_{1}H + ^{11}_{5}B \longrightarrow 3?$

(d) $^{122}_{53}I \longrightarrow ^{122}_{54}Xe + ?$

(e) $^{59}_{26}Fe \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ?$

21.25 Escreva as equações balanceadas para cada uma das reações nucleares: **(a)** $^{238}_{92}U(n, \gamma)^{239}_{92}U$; **(b)** $^{14}_{7}N(p, \alpha)^{11}_{6}C$; **(c)** $^{18}_{8}O(n, \beta)^{19}_{9}F$.

21.26 Escreva as equações balanceadas para: **(a)** $^{238}_{92}U(\alpha, n)^{241}_{94}Pu$; **(b)** $^{14}_{7}N(\alpha, p)^{17}_{8}O$; **(c)** $^{59}_{26}Fe(\alpha, \beta)^{63}_{29}Cu$.

Velocidades de decaimento radioativo

21.27 Produtos químicos prejudiciais geralmente são destruídos por tratamento químico. Um ácido, por exemplo, pode ser neutralizado por uma base. Por que o tratamento químico não pode ser usado para destruir os produtos radioativos produzidos em um reator nuclear?

21.28 Tem sido sugerido que estrôncio-90 (gerado por teste nuclear) depositado no deserto quente sofrerá decaimento radioativo mais rapidamente porque ele será exposto a temperaturas médias muito mais altas. Essa sugestão é coerente?

21.29 A meia-vida do trítio (hidrogênio-3) é 12,3 anos. Se 48,0 mg de trítio for liberada de uma usina de energia nuclear durante o curso de um acidente, qual massa desse nuclídeo permanecerá após 12,3 anos? E após 49,2 anos?

21.30 Leva 5,2 minutos para uma amostra de 1,000 g de ^{210}Fr decair para 0,250 g. Qual é a meia-vida de ^{210}Fr?

21.31 Uma amostra de cúrio-243 foi preparada. Após 1,00 ano a atividade da amostra tinha caído de 3.012 desintegrações por segundo para 2.921 desintegrações por segundo. Qual é a meia-vida do processo de decaimento?

21.32 Uma amostra de zinco-72 tem uma atividade inicial de 2.310 contagens por minuto em um dispositivo que mede o nível de radioatividade. Após 120 horas a atividade cai para 457 contagens por minuto. Qual é a meia-vida para o decaimento do zinco-72?

21.33 Qual o tempo necessário para uma amostra de 5,75 mg de ^{51}Cr decair para 1,50 mg se ele tem uma meia-vida de 27,8 dias?

21.34 O cobalto-60 tem uma meia-vida de 5,26 anos. O cobalto-60 em uma unidade de radioterapia deve ser substituído quando sua atividade cai para 75% da amostra original. Se a amostra original for adquirida em agosto de 2000, quando será necessária a substituição de cobalto-60?

[21.35] O rádio-226, que sofre decaimento alfa, tem uma meia-vida de 1.600 anos. **(a)** Quantas partículas alfa são emitidas em 1,0 min por uma amostra de 5,0 mg de ^{226}Ra? **(b)** Qual é a atividade da amostra em mCi?

[21.36] O cobalto-60, que sofre decaimento beta, tem meia-vida de 5,26 anos. **(a)** Quantas partículas beta são emitidas em 45,5 s por uma amostra de 2,44 mg de ^{60}Co? **(b)** Qual é a atividade da amostra em Bq?

21.37 Um artefato de madeira de um templo chinês tem atividade de ^{14}C de 24,9 contagens por minuto quando comparada com uma de 32,5 contagens por minuto para um padrão de idade zero. A partir da meia-vida para o decaimento de ^{14}C, 5.715 anos, determine a idade do artefato.

21.38 Encontrou-se que a mortalha de tecido ao redor de uma múmia tem atividade de ^{14}C de 8,9 desintegrações por minuto por grama de carbono comparada com organismos vivos que sofrem 15,2 desintegrações por minuto por grama de carbono. A partir da meia-vida de decaimento de ^{14}C, 5.175 anos, calcule a idade da mortalha.

21.39 A meia-vida para o processo $^{238}U \longrightarrow {}^{206}Pb$ é $4,5 \times 10^9$ anos. Uma amostra de mineral contém 50,0 mg de ^{238}U e 14,0 mg de ^{206}Pb. Qual é a idade do mineral?

21.40 O potássio-40 decai para argônio-40 com uma meia-vida de $1,27 \times 10^9$ anos. Qual é a idade de uma rocha na qual a razão entre as massas de ^{40}Ar e ^{40}K é 3,6?

Variações de energia

21.41 A combustão de um mol de grafite libera 393,5 kJ de energia. Qual é a variação de massa que acompanha a perda dessa energia?

21.42 Uma balança analítica de laboratório normalmente mede a massa com aproximação de 0,1 mg. Qual é a variação de energia que acompanha a perda de 0,1 mg de massa?

21.43 Qual a energia que deve ser fornecida para quebrar um único núcleo de sódio-23 em prótons e nêutrons separados se o núcleo tem uma massa de 22,983733 *u*? Qual a energia necessária por mol desse núcleo?

21.44 Qual energia deve ser fornecida para quebrar um núcleo de ^{21}Ne em prótons e nêutrons separados se o núcleo tem massa de 20,98846 *u*? Qual é a energia de coesão nuclear para 1 mol de ^{21}Ne?

21.45 Calcule a energia de coesão por núcleon para os seguintes núcleos: **(a)** $^{12}_{6}C$ (massa nuclear, 11,996708 *u*); **(b)** ^{37}Cl (massa nuclear, 36,956576 *u*); **(c)** bário-137 (massa atômica 136,905812 *u*).

21.46 Calcule a energia de coesão por núcleon para os seguintes núcleos: **(a)** $^{14}_{7}N$ (massa nuclear, 13,999234 *u*); **(b)** ^{48}Ti (massa nuclear, 47,935878 *u*); **(c)** mercúrio-201 (massa atômica 200,970277 *u*).

21.47 A radiação solar atingindo a Terra soma $1,07 \times 10^{16}$ kJ/min. **(a)** Qual é a equivalência de massa da energia solar atingindo a Terra em um período de 24 h? **(b)** Se a energia liberada na reação:

$$^{235}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{141}_{56}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$$

(massa nuclear de ^{235}U, 234,9935 *u*; massa nuclear de ^{141}Ba, 140,8833 *u*, massa nuclear de ^{92}Kr, 91,9021 *u*) é tomada como típica daquela que ocorre em um reator nuclear, qual é a massa de urânio-235 necessária para igualar 0,10% da energia solar que atinge a Terra em 1,0 dia?

21.48 Com base nos seguintes valores de massas atômicas — ^{1}H, 1,00782 *u*; ^{2}H, 2,01410 *u*; ^{3}H, 3,01605 *u*; ^{3}He, 3,01603 *u*; ^{4}He, 4,00260 *u* — e na massa do nêutron dada no texto, calcule a energia liberada por mol em cada uma das reações nucleares (todas são possibilidades para um processo de fusão controlado):

(a) $^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

(b) $^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

(c) $^{2}_{1}H + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H$

21.49 Qual dos seguintes núcleos é mais provável de ter a maior perda de massa por núcleon: **(a)** ^{59}Co; **(b)** [illegible]; **(c)** ^{118}Sn; **(d)** ^{243}Cm? Justifique sua resposta.

21.50 Com base na Figura 21.13, explique por que a energia é liberada no curso da fissão nuclear de núcleos pesados.

Efeitos e usos dos radioisótopos

21.51 Explique como você usaria ^{59}Fe radioativo (um emissor beta com $t_{1/2} = 44{,}5$ dias) para determinar a extensão na qual os coelhos são capazes de converter determinado composto de ferro em suas dietas em hemoglobina do sangue, que contém átomos de ferro.

21.52 O cloro-36 é um rastreador radioativo conveniente. Ele é um emissor beta, com $t_{1/2} = 3 \times 10^5$ anos. Descreva como você usaria esse rastreador radioativo para realizar cada um de seguintes experimentos. **(a)** Determinar se o ácido tricloroacético, CCl_3COOH, sofre qualquer ionização de seus cloros como íon cloreto em solução aquosa. **(b)** Demonstrar que o equilíbrio entre $BaCl_2$ dissolvido e $BaCl_2$ sólido em uma solução saturada é um processo dinâmico. **(c)** Determinar os efeitos do pH do solo na retirada de íon cloreto do solo pela soja.

21.53 Explique a função dos seguintes componentes de um reator nuclear: **(a)** bastões de controle; **(b)** moderador.

21.54 Explique os seguintes termos que se aplicam à fissão nuclear: **(a)** reação em cadeia; **(b)** massa crítica.

21.55 Complete e faça o balanceamento das equações nucleares para as seguintes reações de fissão:

(a) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{160}_{62}Sm + ^{72}_{30}Zn + ___\, ^{1}_{0}n$

(b) $^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{144}_{58}Ce + ___ + 2^{1}_{0}n$

21.56 Complete e faça o balanceamento das equações nucleares para as seguintes reações de fissão:

(a) $^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He + ___$

(b) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{133}_{51}Sb + ^{98}_{41}Nb + ___\, ^{1}_{0}n$

21.57 Uma parte da energia do Sol vem da reação:

$$4^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2^{0}_{1}e$$

Essa reação necessita de uma temperatura de aproximadamente 10^6 a 10^7 K. Por que é necessária uma temperatura tão alta como essa?

[21.58] Os bastões de combustível gastos a partir de um reator de fissão são muito mais intensamente radioativos que os bastões de combustível originais. **(a)** O que isso lhe diz sobre os produtos do processo de fissão em relação ao cinturão de estabilidade, Figura 21.2? **(b)** Dado que apenas dois ou três nêutrons são liberados por evento de fissão, e sabendo-se que o núcleo sofrendo a fissão tem uma razão nêutron–próton característica de um núcleo pesado, qual o tipo de decaimento você espera ser dominante entre os produtos de fissão?

21.59 Por que $\cdot OH$ é mais perigoso a um organismo que OH^-?

21.60 Use as estruturas de Lewis para representar os reagentes e produtos na Equação 21.31. Por que o íon H_2O^+ é uma espécie de radical livre?

21.61 Um rato de laboratório é exposto a uma fonte de radiação alfa cuja atividade é 8,7 mCi. **(a)** Qual é a atividade da radiação em desintegrações por segundo? E em bequerels? **(b)** O rato tem massa de 250 g e é exposto à radiação por 2,0 s, absorvendo 65% das partículas alfa emitidas, cada uma tendo uma energia de $9{,}12 \times 10^{-13}$ J. Calcule a dose absorvida em milirads e grays. **(c)** Se EBR da radiação é 9,5, calcule a dose efetiva absorvida em mrem e Sv.

21.62 Uma pessoa de 65 kg é exposta acidentalmente por 116 s a uma fonte de radiação beta de 21 mCi proveniente de uma amostra de ^{90}Sr. **(a)** Qual é a atividade da fonte de radiação em desintegrações por segundo? **(b)** Cada partícula beta tem energia de $8{,}75 \times 10^{-14}$ J e 6,5% da radiação é absorvida pela pessoa. Supondo que a radiação absorvida é espalhada por todo o corpo da pessoa, calcule a dose absorvida em rads e grays. **(c)** Se EBR das partículas beta é 1,0, qual é a dose efetiva em mrem e sieverts? **(d)** Com base na Figura 21.23, como a ordem de grandeza dessa dose de radiação se compara com a radiação média de fundo?

Exercícios adicionais

21.63 O radônio-222 decai para um núcleo estável por uma série de três emissões alfa e duas emissões beta. Qual é o núcleo estável formado?

21.64 Um nêutron livre é estável e decai para um próton com uma meia-vida de 10,4 min. **(a)** Que outra partícula se forma? **(b)** Por que os nêutrons em um núcleo atômico não decaem com a mesma velocidade?

21.65 Os 13 nuclídeos de zinco conhecidos variam de ^{60}Zn a ^{72}Zn. Os nuclídeos naturais têm números de massa 64, 67, 68 e 70. Qual modo (ou modos) de decaimento você esperava para o nuclídeo radioativo menos massivo do zinco? Qual o modo para o nuclídeo mais massivo?

21.66 O cloro tem dois nuclídeos estáveis, ^{35}Cl e ^{37}Cl. Em contraste, ^{36}Cl é um nuclídeo radioativo que decai por emissão beta. **(a)** Qual é o produto do decaimento de ^{36}Cl? **(b)** Com base nas regras empíricas sobre estabilidade nuclear, explique por que o núcleo de ^{36}Cl é menos estável que ^{35}Cl ou ^{37}Cl.

21.67 Os cientistas nucleares têm sintetizado aproximadamente 1.600 núcleos não conhecidos na natureza. É possível descobrir ainda mais com o bombardeamento de íons pesados usando aceleradores de partículas de alta energia. Complete e faça o balanceamento das seguintes reações, que envolvem bombardeamentos com íons pesados:

(a) $^{6}_{3}Li + ^{56}_{28}Ni \longrightarrow ?$

(b) $^{40}_{20}Ca + ^{248}_{96}Cm \longrightarrow ?$

(c) $^{88}_{38}Sr + ^{84}_{36}Kr \longrightarrow ^{116}_{46}Pd + ?$

(d) $^{40}_{20}Ca + ^{238}_{92}U \longrightarrow ^{70}_{30}Zn + 4^{1}_{0}n + 2?$

[21.68] O radônio-212 é um emissor alfa com uma meia-vida de 25 min. Quantas partículas alfa são emitidas em 1,0 s de uma amostra de 1,0 pg desse nuclídeo? Qual é a atividade dessa amostra em curies?

[21.69] O radioisótopo sintético tecnécio-99, que decai por emissão beta, é o isótopo mais utilizado na medicina nuclear. Os seguintes dados foram coletados em uma amostra de ^{99}Tc:

Desintegrações por minuto	Tempo (h)
180	0
130	2,5
104	5,0
77	7,5
59	10,0
46	12,5
24	17,5

Faça um gráfico desses dados similar ao da Figura 21.7, e determine a meia-vida. (Você pode fazer um gráfico do logaritmo natural da velocidade de desintegração *versus* tempo; um pequeno rearranjo da Equação 21.29 produzirá uma equação para uma relação linear entre ln N_t e t; a partir da inclinação é possível obter k.)

[21.70] De acordo com as regulamentações atuais, a dose máxima de estrôncio-90 no corpo de um adulto é 1 μCi (1×10^{-6} Ci). Usando a relação velocidade = kN, calcule o número de átomos de estrôncio-90 aos quais essa dose corresponde. A que massa de estrôncio-90 isso corresponde ($t_{1/2}$ para estrôncio-90 é 28,8 anos)?

[21.71] Suponha que você disponha de um detector capaz de contar todos os decaimentos de uma amostra radioativa de plutônio-239 ($t_{1/2}$ igual a 24 mil anos). Quantas contagens por segundo você obteria de uma amostra contendo 0,500 g de plutônio-239? (*Dica:* examine as equações 21.19 e 21.20.)

21.72 O acetato de metila (CH_3COOCH_3) é formado pela reação de ácido acético com álcool metílico. Se álcool metílico for marcado com oxigênio-18, este termina em acetato de metila:

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + H^{18}OCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

Quais as ligações que se quebram na reação: a ligação C — OH do ácido e a ligação O — H do álcool, ou a ligação O — H do ácido e a ligação C — OH do álcool? Justifique.

21.73 Um experimento foi desenvolvido para determinar se um vegetal aquático absorve íon iodeto da água. O iodo-131 ($t_{1/2}$ = 8,04 dias) foi adicionado como um rastreador, na forma de íon iodeto, a um tanque contendo vegetais. A atividade inicial de uma amostra de 1,00 μL de água era 178 contagens por minuto. Após 32 dias o nível de atividade em 1,00 μL de amostra era 12,2 contagens por minuto. Os vegetais absorveram iodo da água?

[21.74] Uma amostra de água contendo trítio, ^3_1H, emite $1,50 \times 10^3$ partículas beta por segundo. O trítio é um emissor de beta fraco, com meia-vida de 12,3 anos. Qual é a fração de todos os hidrogênios na amostra de água que é trítio? (*Dica:* use as equações 21.19 e 21.20.)

21.75 As massas nucleares de ^7Be, ^9Be e ^{10}Be são 7,0147, 9,0100 e 10,0113 u, respectivamente. Qual desses núcleos tem a maior energia de coesão por núcleon?

21.76 O Sol irradia energia no espaço à velocidade de $3,9 \times 10^{26}$ J/s. **(a)** Calcule a velocidade de perda de massa do Sol em kg/s. **(b)** Como essa perda de massa se origina?

[21.77] A energia média liberada na fissão de um único núcleo de urânio-235 é aproximadamente 3×10^{-11} J. Se a conversão dessa energia em eletricidade em uma usina de energia nuclear tiver 40% de eficiência, qual massa de urânio-235 sofrerá fissão em um ano em uma usina que produz 1.000 MW (megawatts)? Lembre-se de que um watt é 1 J/s.

[21.78] Testes em humanos em Boston em 1965 e 1966, após a era dos testes da bomba atômica, revelaram as quantidades médias de aproximadamente 2 pCi de radioatividade de plutônio em média por pessoa. Quantas desintegrações por segundo esse nível de atividade implica? Se cada partícula alfa deposita 8×10^{-13} J de energia e se a massa média de uma pessoa for 75 kg, calcule o número de rads e rems de radiação em 1 ano a partir de tal nível de plutônio.

Exercícios cumulativos

21.79 Uma amostra de 49,5 mg de perclorato de sódio contém cloro-36 radioativo (cuja massa atômica é 36,0 u). Se 31,0% dos átomos de cloro na amostra são cloro-36 e o restante são átomos de cloro naturalmente não-radioativos, quantas desintegrações por segundo são produzidas por essa amostra? A meia-vida do cloro-36 é $3,0 \times 10^5$ anos.

21.80 Calcule a massa de propano, $C_3H_8(g)$, que deve ser queimada no ar para emitir a mesma quantidade de energia produzida pela fusão de 1,0 g de hidrogênio na seguinte reação de fusão:

$$4\,^1_1H \longrightarrow {}^4_2He + 2\,^0_1e$$

Suponha que todos os produtos da combustão de C_3H_8 estejam nas fases gasosas. Use os dados do Exercício 21.48, Apêndice C e do encarte do livro.

21.81 Uma amostra de um emissor alfa com atividade de 0,18 Ci é armazenada em um recipiente selado de 15,0 mL a 22 °C por 235 dias. **(a)** Quantas partículas alfa são formadas durante esse período? **(b)** Supondo que cada partícula alfa é convertida em um átomo de hélio, qual é a pressão parcial de gás hélio no recipiente depois desse período de 235 dias?

[21.82] Amostras de carvão de Stonehenge na Inglaterra foram queimadas em O_2, e o gás CO_2 resultante foi borbulhado em uma solução de $Ca(OH)_2$ (água de cal), resultando em um precipitado de $CaCO_3$. O $CaCO_3$ foi

removido por filtração e seco. Uma amostra de 788 mg de $CaCO_3$ tinha radioatividade de $1,5 \times 10^{-2}$ Bq devido ao carbono-14. Por comparação, os organismos vivos sofrem 15,3 desintegrações por minuto por grama de carbono. Usando a meia-vida do carbono-14, 5.715, calcule a idade da amostra de carvão.

[21.83] Usando a energia de ionização da água, 1.216 kJ/mol, calcule o comprimento de onda mais longo de radiação eletromagnética classificado como radiação ionizante.

[21.84] Quando um pósitron é aniquilado por combinação com um elétron, resultam dois fótons de mesma energia. Qual é o comprimento de onda desses fótons? Eles são fótons de raios gama?

[21.85] Uma amostra de 25,0 mL de uma solução de 0,050 mol/L de nitrato de bário foi misturada com 25,0 mL de uma solução de 0,050 mol/L de sulfato de sódio marcada com enxofre-35 radioativo. A atividade da solução inicial de sulfato de sódio era $1,22 \times 10^6$ Bq/mL. Depois que o precipitado resultante foi removido por filtração, encontrou-se que o filtrado resultante tinha atividade de 250 Bq/mL. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação ocorrida. **(b)** Calcule K_{ps} para o precipitado sob as condições do experimento.

Capítulo 22

A Química dos Não-metais

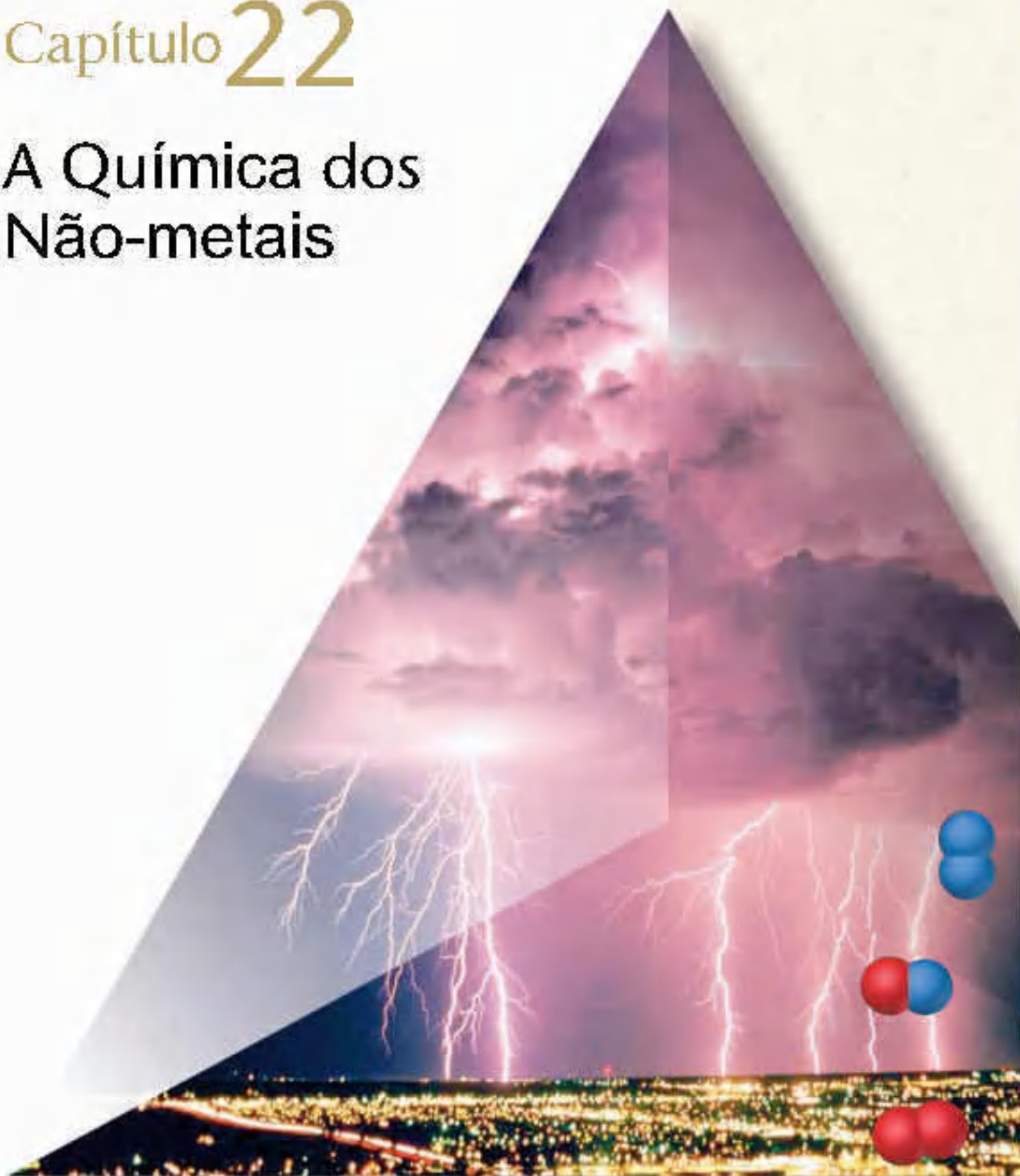
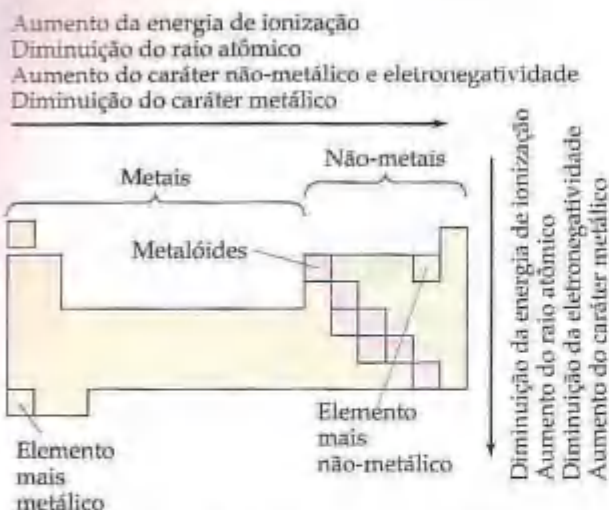



Figura 22.1 Tendências nas propriedades-chave dos elementos em função da posição na tabela periódica.

Figura 22.2 Comparação da formação da ligação π por superposição lateral de orbitais p entre dois átomos de carbono e entre dois átomos de silício. A distância entre os núcleos aumenta ao passarmos do carbono para o silício. Os orbitais p não se sobrepõem tão efetivamente entre dois átomos de silício por causa dessa separação maior.

Entre os não-metais, vimos que a química exibida pelo primeiro membro de um grupo pode diferir de várias maneiras importantes da dos membros subseqüentes. Por exemplo, os não-metais do terceiro período e abaixo podem acomodar mais de oito elétrons em seus níveis de valência. (Seção 8.7) Outra diferença importante é que o primeiro elemento em um grupo pode formar ligações π mais facilmente que membros mais abaixo no grupo. Essa tendência deve-se, em parte, ao tamanho atômico. Átomos pequenos são capazes de se aproximar mais uns dos outros. Como resultado, a superposição lateral dos orbitais p, que resulta na formação de ligações π, é mais eficiente para o primeiro elemento em cada grupo (Figura 22.2). A superposição mais eficiente significa ligações π mais fortes, como é refletido nas entalpias de ligação das respectivas ligações múltiplas. (Seção 8.8) Por exemplo, a diferença nas entalpias de ligação das ligações C — C e C = C é aproximadamente 270 kJ/mol (Tabela 8.4); esse valor reflete a 'força' de uma ligação π carbono–carbono. Por comparação, a força de uma ligação p silício–silício é apenas cerca de 100 kJ/mol, significativamente mais baixa que para o carbono. Como podemos ver, as ligações pi são particularmente importantes na química do carbono, nitrogênio e oxigênio, que freqüentemente formam ligações duplas. Os elementos nos períodos 3, 4, 5 e 6 da tabela periódica, por outro lado, têm tendência a formar apenas ligações simples.

ATIVIDADE
Superposição sigma carbono-silício

A habilidade de um átomo formar ligações π é um dos importantes fatores na determinação das estruturas dos não-metais e seus compostos. Compare, por exemplo, as formas elementares do carbono e do silício. O carbono tem três alótropos: diamante, grafite e fulereno. (Seção 11.8) O diamante é um sólido covalente que tem ligações σ C — C, mas não tem ligações π. A grafite e o fulereno têm ligações π que resultam de superposição lateral dos orbitais p. O silício elementar existe apenas como um sólido covalente semelhante ao diamante com ligações σ; o silício não exibe nenhuma forma que seja similar à grafite ou ao fulereno, aparentemente porque as ligações π Si — Si são fracas.

Analogamente vemos diferenças significativas nos dióxidos de carbono e silício (Figura 22.3). CO_2 é uma substância molecular com ligações duplas C — O, enquanto SiO_2 não contém ligações duplas. SiO_2 é um sólido covalente no qual quatro átomos de oxigênio estão ligados a cada átomo de silício por meio de ligações simples, formando uma estrutura estendida que tem a fórmula mínima SiO_2.

Figura 22.3 Comparação das estruturas de CO_2 e de SiO_2; CO_2 tem ligações duplas, enquanto SiO_2 tem apenas ligações simples.

COMO FAZER 22.1

Considere os elementos Li, K, N, P e Ne. A partir dessa lista selecione o elemento que **(a)** é o mais eletronegativo; **(b)** tem o maior caráter metálico; **(c)** pode ligar-se a mais de quatro átomos ao seu redor em uma molécula; **(d)** forma ligações π mais facilmente.

Solução

Análise: dada uma lista de elementos, pede-se determinar várias propriedades que podem ser relacionadas às tendências periódicas.

Planejamento: podemos usar a abordagem anterior, especialmente o sumário na Figura 22.1, para nos guiar nas respostas. Portanto, precisamos primeiro localizar cada elemento na tabela periódica.

Resolução: **(a)** A eletronegatividade aumenta à medida que prosseguimos no sentido da parte direita superior da tabela periódica, excluindo os gases nobres. Portanto, o nitrogênio (N) é o elemento mais eletronegativo entre os listados. **(b)** O caráter metálico é inversamente proporcional à eletronegatividade — quanto menos eletronegativo um elemento, maior é o caráter metálico. O elemento com o maior caráter metálico é, dessa forma, o potássio (K), que é o mais próximo do canto esquerdo inferior da tabela periódica. **(c)** Os não-metais tendem a formar compostos moleculares, logo podemos restringir a escolha aos três não-metais da lista: N, P e Ne. Para formar mais de quatro ligações, um elemento deve ser capaz de expandir seu nível de valência para permitir mais de um octeto de elétrons ao redor dele. A expansão do nível de valência ocorre para elementos no terceiro período da tabela periódica e inferiores; o nitrogênio e o neônio estão ambos no segundo período e não sofrem expansão do nível de valência. Portanto, a resposta é o fósforo (P). **(d)** Os não-metais do segundo período formam ligações π mais facilmente que os elementos do terceiro período e abaixo. Não se conhecem compostos que contenham ligações covalentes com o gás nobre Ne. Portanto, o outro elemento do segundo período, N, é o elemento da lista que forma ligações π mais facilmente.

PRATIQUE

Considere os elementos Be, C, Cl, Sb e Cs. Selecione o elemento que **(a)** tem a eletronegatividade mais baixa; **(b)** tem o maior caráter metálico; **(c)** é o mais provável de participar em ligação π extensiva; **(d)** é o mais provável de ser um metalóide.

Respostas: **(a)** Cs; **(b)** Cl; **(c)** C; **(d)** Sb.

Reações químicas

Apresentaremos um grande número de reações químicas neste e nos próximos capítulos. Você descobrirá que é útil observar as tendências gerais nos padrões de reatividade. Já encontramos várias categorias gerais de reações: reações de combustão (Seção 3.2), reações de metátese (Seção 4.2), reações ácido–base de Brønsted–Lowry (transferência de próton) (Seção 16.2), reações ácido–base de Lewis (Seção 16.11) e reações redox. (Seção 20.1) Uma vez que O_2 e H_2O são abundantes no ambiente, é particularmente importante considerar as possíveis reações dessas substâncias com outros compostos. Aproximadamente um terço das reações abordadas neste capítulo envolvem O_2 (reações de oxidação ou combustão) ou H_2O (especialmente reações de transferência de prótons).

Nas reações de combustão com O_2, os compostos contendo hidrogênio produzem H_2O. Os compostos contendo carbono produzem CO_2 (a menos que a quantidade de O_2 seja insuficiente, em cujo caso pode se formar CO ou até mesmo C). Compostos contendo nitrogênio tendem a formar N_2, apesar de NO poder se formar em casos especiais. As seguintes reações ilustram essas generalizações:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g) \quad [22.1]$$

$$4CH_3NH_2(g) + 9O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 10H_2O(g) + 2N_2(g) \quad [22.2]$$

A formação de H_2O, CO_2 e N_2 reflete as altas estabilidades termodinâmicas dessas substâncias, indicadas pelas altas energias de ligação para as ligações $O—H$, $C=O$ e $N\equiv N$ que elas contêm (463, 799 e 941 kJ/mol, respectivamente). (Seção 8.8)

Ao lidar com reações de transferência de próton, lembre-se de que, quanto mais fraco um ácido de Brønsted–Lowry, mais forte é sua base conjugada. (Seção 16.2) Por exemplo, H_2, OH^-, NH_3 e CH_4 são doadores de próton extremamente fracos que *não* têm tendência em agir como ácidos em água. Portanto, as espécies formadas a partir deles por remoção de um ou mais prótons (como H^-, O^{2-} e NH_2^-) são bases extremamente fortes. Todas reagem rapidamente com a água, removendo prótons de H_2O para formar OH^-. As seguintes reações são ilustrativas:

$$CH_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + OH^-(aq) \quad [22.3]$$

$$N^{3-}(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3OH^-(aq) \quad [22.4]$$

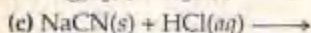
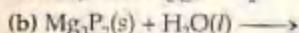
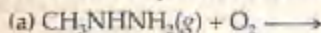
As substâncias doadoras de próton mais fortes que H_2O, como HCl, H_2SO_4, $HC_2H_3O_2$, e outros ácidos, também reagem rapidamente com ânions básicos.

COMO FAZER 22.2

Determine os produtos formados em cada uma das seguintes reações e escreva uma equação balanceada:

(a) $CH_3NHNH_2(g) + O_2 \longrightarrow$

(b) $Mg_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(c) $NaCN(s) + HCl(aq) \longrightarrow$

Solução

Análise: dados os reagentes de três equações químicas, pede-se determinar os produtos e, em seguida, balancear as equações.

Planejamento: precisamos examinar os reagentes para ver se existe um possível tipo de reação que possamos reconhecer. No item (a) o composto de carbono está reagindo com O_2, o que sugere uma reação de combustão. No item (b) a água reage com um composto iônico. O ânion, P^{3-}, é uma base forte e a água é capaz de agir como um ácido, de forma que os reagentes sugerem uma reação ácido–base (transferência de próton). No item (c) temos um composto iônico e um ácido forte. De novo uma reação de transferência de próton é sugerida.

Resolução: (a) Com base na composição elementar do composto de carbono, essa reação de combustão deve produzir CO_2, H_2O e N_2:

$$2CH_3NHNH_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 6H_2O(g) + 2N_2(g)$$

(b) Mg_3P_2 é iônico, consistindo em íons Mg^{2+} e P^{3-}. O íon P^{3-}, como N^{3-}, tem forte afinidade por prótons e reage com H_2O para formar OH^- e PH_3 (PH^{2-}, PH_2^- e PH_3 são todos doadores de prótons extremamente fracos).

$$Mg_3P_2(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2PH_3(g) + 3Mg(OH)_2(s)$$

$Mg(OH)_2$ tem solubilidade em água baixa e precipitará.

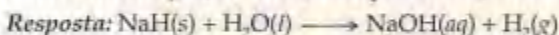
(c) NaCN consiste em íons Na^+ e CN^-. O íon CN^- é básico (HCN é um ácido fraco). Portanto, CN^- reage com prótons para formar seu ácido conjugado.

$$NaCN(s) + HCl(aq) \longrightarrow HCN(aq) + NaCl(aq)$$

HCN tem solubilidade limitada em água e escapa como um gás. Ele é *extremamente* tóxico; na realidade, essa reação é usada para produzir o gás letal nas câmaras de gás.

PRATIQUE

Escreva uma equação balanceada para a reação do hidreto de sódio sólido com água.

Resposta: $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$

22.2 Hidrogênio

O químico inglês Henry Cavendish (1731–1810) foi o primeiro a isolar o hidrogênio puro. Como o elemento produz água quando queimado ao ar, o químico francês Lavoisier deu a ele o nome de *hidrogênio*, que significa 'produtor de água' (grego: *hydro*, água; *gennao*, produzir).

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo. É um combustível nuclear consumido pelo Sol e outras estrelas para produzir energia. (Seção 21.8) Apesar de aproximadamente 70% do universo ser composto de hidrogênio, ele constitui apenas 0,87% da massa da Terra. A maior parte do hidrogênio do planeta é encontrada associada ao oxigênio. A água, que é 11% em massa de hidrogênio, é o composto de hidrogênio mais abundante. O hidrogênio é também importante parte do petróleo, da celulose, do amido, dos alcoóis, dos ácidos e de uma grande variedade de outros materiais.

Isótopos do hidrogênio

O isótopo mais comum do hidrogênio tem núcleo que consiste em um único próton. O isótopo, algumas vezes denominado **prótio**,[1] constitui 99,9844% do hidrogênio natural.

1 Dar nomes únicos para os isótopos é limitado ao hidrogênio. Por causa da grande diferença proporcional em suas massas, os isótopos do hidrogênio mostram apreciavelmente mais diferenças em suas propriedades químicas e físicas que os isótopos dos elementos mais pesados.

Dois outros isótopos são conhecidos: ${}^{2}_{1}H$, cujo núcleo contém um próton e um nêutron, e ${}^{3}_{1}H$, cujo núcleo contém um próton e dois nêutrons (Figura 22.4). O isótopo ${}^{2}_{1}H$, chamado **deutério**, constitui 0,0156% do hidrogênio natural. Ele não é radioativo. Em geral, dá-se ao deutério o símbolo D nas fórmulas químicas, como em D_2O (óxido de deutério), conhecido como *água pesada*.

Pelo fato de um átomo de deutério ser aproximadamente duas vezes mais massivo que um átomo de prótio, as propriedades das substâncias com deutério variam de alguma forma das similares 'normais' com prótio. Por exemplo, os pontos de fusão e ebulição do D_2O são 3,81 °C e 101,42 °C, respectivamente, enquanto para H_2O são 0,00 °C e 100,00 °C. Não surpreendentemente, a densidade de D_2O a 25 °C (1,104 g/mL) é maior que a densidade de H_2O (0,997 g/mL). A substituição do prótio pelo deutério (processo chamado *deuteração*) pode também ter efeito profundo nas velocidades das reações, fenômeno chamado *efeito cinético de isótopo*. De fato, a água pesada pode ser obtida pela eletrólise da água comum porque D_2O sofre eletrólise a velocidade mais baixa e, em conseqüência, torna-se concentrado durante a eletrólise.

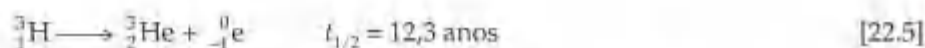
(a) Prótio

(b) Deutério

(c) Trítio

Figura 22.4 Uma representação dos núcleos dos três isótopos do hidrogênio. (a) o prótio, tem apenas um próton (representado como uma esfera preta) em seu núcleo. (b) o deutério, tem um próton e um nêutron (representado por uma esfera cinza). (c) o trítio, tem um próton e dois nêutrons.

O terceiro isótopo, ${}^{3}_{1}H$, é conhecido como **trítio**. Ele é radioativo, com meia-vida de 12,3 anos.

$$ {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}e \qquad t_{1/2} = 12{,}3 \text{ anos} \qquad [22.5] $$

O trítio é formado continuamente na atmosfera mais alta nas reações nucleares induzidas pelos raios cósmicos; entretanto, por causa de sua meia-vida curta, apenas quantidades em nível traço existem naturalmente. O isótopo pode ser sintetizado em reatores nucleares pelo bombardeamento de lítio-6 com nêutrons.

$$ {}^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He \qquad [22.6] $$

O deutério e o trítio têm se mostrado valiosos no estudo de reações de compostos contendo hidrogênio. Um composto pode ser 'marcado' pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio normais em posições específicas com uma molécula de deutério ou trítio. Comparando-se a posição da marca na reação com a dos produtos, o mecanismo da reação pode geralmente ser inferido. Quando o álcool metílico (CH_3OH) é colocado em D_2O, por exemplo, o átomo de hidrogênio da ligação O — H troca rapidamente com os átomos de D em D_2O, formando CH_3OD. Os átomos de H do grupo CH_3 não trocam. Esse experimento demonstra a estabilidade cinética das ligações C — H e revela a velocidade na qual a ligação O — H na molécula se quebra e volta a se formar.

Propriedades do hidrogênio

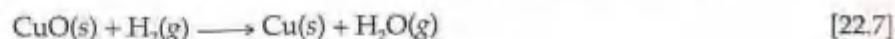
O hidrogênio é o único elemento que não é um membro de qualquer família na tabela periódica. Como sua configuração eletrônica é $1s^1$, ele é geralmente colocado acima do lítio na tabela periódica. Entretanto, ele definitivamente *não* é um metal alcalino; a energia de ionização do átomo de hidrogênio é 1.312 kJ/mol, enquanto a do lítio é 520 kJ/mol.

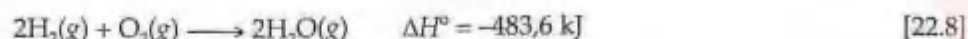
Algumas vezes, o hidrogênio é colocado acima dos halogênios na tabela periódica porque o átomo de hidrogênio pode pegar um elétron para formar o *íon hidreto*, H^-, que tem a mesma configuração eletrônica do hélio. Entretanto, a afinidade eletrônica do hidrogênio ($E = -73$ kJ/mol) não é tão grande quanto a de qualquer halogênio: a afinidade eletrônica do flúor é –328 kJ/mol, e a do iodo é 295 kJ/mol. (Seção 7.5) Em geral, o hidrogênio não mostra semelhanças mais próximas dos halogênios do que dos metais alcalinos.

O hidrogênio elementar existe à temperatura ambiente como um gás incolor, inodoro e sem sabor composto de moléculas diatômicas. Podemos chamar H_2 de diidrogênio, mas ele é mais comumente chamado de hidrogênio molecular ou simplesmente hidrogênio. Como H_2 é apolar e tem apenas dois elétrons, as forças atrativas entre as moléculas são extremamente fracas. Como resultado, o ponto de fusão (–259 °C) e o ponto de ebulição (–253 °C) de H_2 são muito baixos.

A entalpia da ligação H — H (436 kJ/mol) é alta para uma ligação simples (Tabela 8.4). Para comparação, a entalpia de ligação Cl — Cl é apenas 242 kJ/mol. Em virtude de H_2 ter ligação forte, a maioria das reações de H_2 são lentas à temperatura ambiente. Entretanto, a molécula é rapidamente ativada por calor, irradiação ou catálise. O processo de ativação geralmente produz átomos de hidrogênio, que são muito mais reativos. Como H_2 é ativado, ele reage rápida e exotermicamente com grande variedade de substâncias.

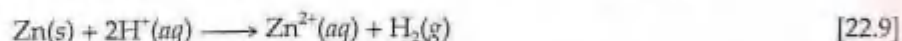
O hidrogênio forma ligações covalentes fortes com muitos elementos, inclusive o oxigênio; a entalpia da ligação O — H é 463 kJ/mol. A formação da ligação forte O — H torna o hidrogênio um agente redutor eficiente para muitos óxidos metálicos. Quando H_2 é passado sobre CuO aquecido, por exemplo, produz-se cobre.

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g) \qquad [22.7]$$

Quando H_2 é incendiado ao ar, ocorre uma reação vigorosa, formando H_2O.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H° = -483{,}6 \text{ kJ} \qquad [22.8]$$

Até mesmo uma quantidade pequena de 4% de H_2 (por volume) é suficiente para tornar o ar potencialmente explosivo. A combustão de misturas de hidrogênio—oxigênio é normalmente usada como combustível líquido em motores de foguetes como os dos ônibus espaciais. O hidrogênio e o oxigênio são armazenados a baixas temperaturas na forma líquida. A destruição do ônibus espacial *Challenger*, em 1986, deveu-se à explosão de seus tanques de combustível de hidrogênio e oxigênio provocada pelo mau funcionamento de um foguete impulsionador de combustível sólido.

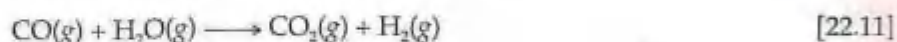
Preparação do hidrogênio

Quando se necessita de pequenas quantidades de H_2 no laboratório, ele é normalmente obtido pela reação entre um metal ativo como o zinco e uma solução diluída de um ácido forte, como HCl ou H_2SO_4.

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \qquad [22.9]$$

Como H_2 é bastante insolúvel em água, ele pode ser coletado por deslocamento da água, como mostrado na Figura 22.5.

Grandes quantidades de H_2 são produzidas pela reação de metano (CH_4, o principal componente do gás natural) com vapor a 1.100 °C. Podemos ver esse processo como envolvendo as seguintes reações:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad [22.10]$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad [22.11]$$

Quando aquecido a aproximadamente 1.000 °C, o carbono também reage com o vapor para produzir uma mistura de gases H_2 e CO.

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + CO(g) \qquad [22.12]$$

Essa mistura, conhecida como *gás d'água*, é usada como combustível industrial.

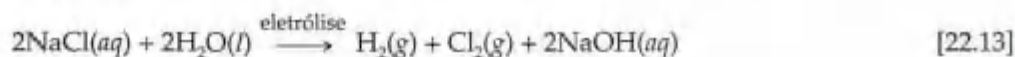
Figura 22.5 Montagem normalmente usada em laboratório para preparação do hidrogênio.

(a)

(b)

Figura 22.6 A reação de CaH_2 com a água é vigorosa e exotérmica. A cor violeta-avermelhado deve-se à fenolftaleína adicionada à água, que indica a formação de íons Oh–. O borbulhamento é causado pela formação de gás H_2.

A eletrólise simples de água consome muita energia e, por isso, é muito cara para ser usada comercialmente para produzir H_2. Entretanto, H_2 é produzido como produto lateral na eletrólise de soluções de salmoura (NaCl) no processo de fabricação de Cl_2 e NaOH:

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\text{eletrólise}} H_2(g) + Cl_2(g) + 2NaOH(aq) \qquad [22.13]$$

Utilização do hidrogênio

O hidrogênio é uma substância comercialmente importante: aproximadamente 2×10^8 kg (200 mil toneladas) são produzidos anualmente nos Estados Unidos. Mais de dois terços de H_2 produzido é usado para sintetizar amônia pelo processo de Haber. (Seção 15.1) O hidrogênio também é usado para fabricar metanol (CH_3OH) por reação catalítica de CO e H_2 a altas pressão e temperatura.

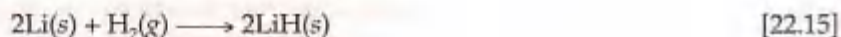
$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) \qquad [22.14]$$

Compostos binários de hidrogênio

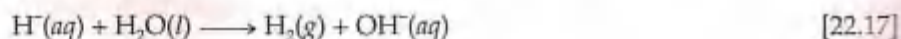
O hidrogênio reage com outros elementos para formar compostos de três tipos gerais: (1) hidretos iônicos; (2) hidretos metálicos; e (3) hidretos moleculares.

Os **hidretos iônicos** são formados pelos metais alcalinos e pelos metais alcalinos terrosos mais pesados (Ca, Sr e Ba). Esses metais ativos são muito menos eletronegativos que o hidrogênio. Em decorrência, o hidrogênio adquire elétrons deles para formar os íons hidreto (H^-), como mostrado aqui:

$$2Li(s) + H_2(g) \longrightarrow 2LiH(s) \qquad [22.15]$$

$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad [22.16]$$

Os hidretos iônicos são sólidos de alto ponto de fusão (LiH funde-se a 680 °C).

O íon hidreto é muito básico e reage rapidamente com compostos contendo até mesmo prótons fracamente ácidos para formar H_2. Por exemplo, H^- reage rapidamente com H_2O.

$$H^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + OH^-(aq) \qquad [22.17]$$

Os hidretos iônicos podem, dessa forma, ser usados como fontes convenientes (apesar de caras) de H_2. O hidreto de cálcio (CaH_2) é vendido comercialmente e usado para inflar barcos salva-vidas, balões de previsão de tempo e onde for desejado um meio simples e compacto de gerar H_2. A reação de CaH_2 com a água é mostrada na Figura 22.6.

A reação entre H^- e H_2O (Equação 22.17) não é apenas uma reação ácido–base, mas também uma reação redox. O íon H^-, conseqüentemente, é uma boa base *e* um bom agente redutor. De fato, os hidretos são capazes de reduzir O_2 a OH^-:

$$2NaH(s) + O_2(g) \longrightarrow 2NaOH(s) \qquad [22.18]$$

4A	5A	6A	7A
$CH_4(g)$ [illegible]	$NH_3(g)$ −16,7	$H_2O(l)$ −237	$HF(g)$ −271
$SiH_4(g)$ −56,9	$PH_3(g)$ +18,2	$H_2S(g)$ −33,0	$HCl(g)$ −95,3
$GeH_4(g)$ +117	$AsH_3(g)$ +111	$H_2Se(g)$ +71	$HBr(g)$ −53,2
	$SbH_3(g)$ +187	$H_2Te(g)$ +138	$HI(g)$ +1,30

Figura 22.7 Energias livre padrão de formação (kJ/mol) de hidretos moleculares.

Portanto, os hidretos são normalmente armazenados em um ambiente que é livre tanto de umidade quanto de ar.

Os **hidretos metálicos** são formados quando o hidrogênio reage com os metais de transição. Esses compostos são assim chamados porque mantêm sua condutividade metálica e outras propriedades metálicas. Em muitos hidretos metálicos, a razão entre os átomos metálicos e os de hidrogênio não é fixa nem em pequenos números inteiros. A composição pode variar dentro de uma faixa, dependendo das condições das sínteses. TiH_2 pode ser produzido, por exemplo, mas as preparações geralmente levam a $TiH_{1,8}$, que tem aproximadamente 10% menos hidrogênio que TiH_2. Esses hidretos metálicos não-estequiométricos são muitas vezes chamados *hidretos intersticiais*. Podem ser considerados soluções de átomos de hidrogênio no metal, com os átomos de hidrogênio que ocupam os buracos dos interstícios entre os átomos de metal na rede do sólido. Entretanto, isso é uma grande simplificação porque existe evidência para interação química entre o metal e o hidrogênio.

Os **hidretos moleculares**, formados por não-metais ou semimetais, são gases ou líquidos sob condições-padrão. Os hidretos moleculares estão listados na Figura 22.7, com suas energias livre de formação. Em cada família, a estabilidade térmica (medida ΔG_f°) diminui à medida que descemos na família. (Recorde-se de que quanto mais estável um composto for em relação aos seus elementos sob condições-padrão, mais negativo será ΔG_f°). Abordaremos mais especificamente os hidretos moleculares durante o exame dos outros elementos não-metálicos.

22.3 Grupo 8A: gases nobres

Os elementos do grupo 8A são quimicamente não-reativos. Na realidade, muitas das referências a esses elementos têm sido em relação às propriedades físicas, como quando abordamos forças intermoleculares. (Seção 11.2) A relativa inatividade desses elementos deve-se à presença de um octeto completo de elétrons no nível de valência (exceto He, que tem nível 1*s* completo). A estabilidade de tal arranjo é refletida nas altas energias de ionização dos elementos do grupo 8A. (Seção 7.4)

Os elementos do grupo 8A são todos gases à temperatura ambiente. Eles são componentes da atmosfera da Terra, com exceção do radônio, que existe apenas como um radioisótopo de vida curta. (Seção 21.9) Somente o argônio é relativamente abundante (Tabela 18.1). O neônio, o argônio, o criptônio e o xenônio são recuperados a partir do ar líquido por destilação. O argônio é usado com atmosfera bloqueadora em lâmpadas incandescentes. O gás conduz o calor para longe do filamento, mas não reage com ele. Ele é também usado como atmosfera protetora para prevenir a oxidação em solda e em determinados processos metalúrgicos de alta temperatura. O neônio é usado em sinais elétricos; o gás é provocado a irradiar ao ser passada uma descarga elétrica através do tubo. (Seção 6.3)

O hélio é, de muitas maneiras, o mais importante dos gases nobres. O hélio líquido é usado como refrigerante em experimentos com temperaturas muito baixas. Ele entra em ebulição a 4,2 K sob 1 atm de pressão, o ponto de ebulição mais baixo de todas as substâncias. Felizmente, o hélio é encontrado em concentrações relativamente altas em muitas fontes naturais. Parte desse hélio é separada para suprir demandas atuais, e parte é mantida para uso futuro.

Compostos de gás nobre

Uma vez que os gases nobres são extremamente estáveis, eles sofrerão reações apenas sob condições rigorosas. Além disso, poderíamos supor que os gases nobres mais pesados fossem mais prováveis de formar compostos porque suas energias de ionização são mais baixas (Figura 7.10). Uma energia de ionização mais baixa sugere a possibilidade de compartilhar um elétron com outro átomo, levando a uma ligação química. Além disso, como os elementos do grupo 8A (exceto o hélio) já contêm oito elétrons em seus níveis de valência, a formação de ligações covalentes necessitará de um nível de valência expandido. (Seção 8.7)

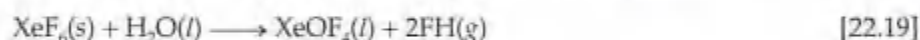
TABELA 22.1 Propriedades de compostos de xenônio

Composto	Estado de oxidação de Xe	Ponto de fusão (°C)	ΔH_f° (kJ/mol)[a]
XeF_2	+2	129	−109(*g*)
XeF_4	+4	117	−218(*g*)
XeF_6	+6	49	−298(*g*)
$XeOF_4$	+6	−41 a −28	+146(*l*)
XeO_3	+6	—[b]	+402(*s*)
XeO_2F_2	+6	31	+145(*s*)
XeO_4	+8	—[c]	—

[a] A 25 °C, para o composto no estado indicado.
[b] Um sólido; decompõe-se a 40 °C.
[c] Um sólido; decompõe-se a −40 °C.

O primeiro composto de gás nobre foi preparado em 1962 por Neil Bartlett enquanto ele estava no corpo docente da Universidade de British Columbia. Seu trabalho causou sensação porque destruiu a crença de que os gases nobres eram quimicamente inertes. Bartlett inicialmente trabalhou com o xenônio em combinação com o flúor, o elemento que supomos ser o mais reativo. Desde aquele tempo os químicos têm preparado vários compostos de xenônio de flúor e oxigênio. Algumas propriedades dessas substâncias estão relacionadas na Tabela 22.1. Os três fluoretos (XeF_2, XeF_4 e XeF_6) são preparados pela reação direta dos elementos. Variando a proporção dos reagentes e alterando as condições de reação, um ou outro dos três compostos pode ser obtido. Os compostos contendo oxigênio são formados quando os fluoretos reagem com a água, como nas equações 22.19 e 22.20:

$$XeF_6(s) + H_2O(l) \longrightarrow XeOF_4(l) + 2FH(g) \qquad [22.19]$$

$$XeF_6(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(aq) + 6HF(aq) \qquad [22.20]$$

COMO FAZER 22.3

Use o modelo RPENV para determinar a estrutura de XeF_4.

Solução

Análise e Planejamento: para determinar a estrutura, devemos primeiro escrever a estrutura de Lewis para a molécula. A seguir contamos o número de pares de elétrons (domínios) ao redor do átomo de Xe central e usamos este número e o de ligações para determinar a geometria, como abordado na Seção 9.2.

Resolução: o número total de elétrons do nível de valência envolvido é 36 (8 do xenônio e 7 de cada um dos quatro flúor). Isso leva à estrutura de Lewis mostrada na Figura 22.8(a). Xe tem 12 elétrons em seu nível de valência, logo esperamos uma disposição octaédrica dos seis pares de elétrons. Dois desses são pares não-ligantes. Como os pares não-ligantes necessitam de um volume maior que os pares ligantes (Seção 9.2) é razoável esperar que esses pares não-ligantes sejam opostos entre si. A estrutura esperada é quadrática planar, como mostrada na Figura 22.8(b). A estrutura determinada experimentalmente está de acordo com essa suposição.

PRATIQUE

Descreva o arranjo e a geometria molecular de XeF_2.
Resposta: Bipirâmide trigonal e linear

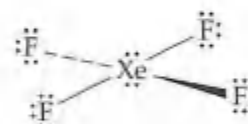
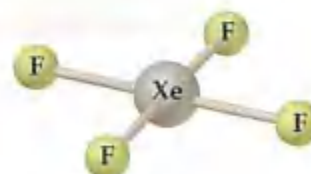



Figura 22.8 (a) Arranjo e (b) geometria molecular de XeF_4.

As entalpias de formação dos fluoretos de xenônio são negativas (Tabela 22.1), o que sugere que esses compostos devam ser razoavelmente estáveis. Conclui-se que de fato esse é o caso. Entretanto, eles são agentes fluorantes poderosos e devem ser manuseados em recipientes que não reagem facilmente para formar fluoretos. As entalpias de formação dos oxifluoretos e óxidos de xenônio, por outro lado, são positivas, formando esses compostos bastante instáveis.

Os outros gases nobres formam compostos muito menos facilmente que o xenônio. Apenas um composto binário de criptônio, KrF_2, é conhecido com certeza e decompõe-se em seus elementos a –10 °C.

22.4 Grupo 7A: halogênios

Os elementos do grupo 7A, os halogênios, têm configurações mais externas $ns^2 np^5$, onde n varia de 2 até 6. Os halogênios têm afinidades eletrônicas muito negativas (Seção 7.5) e com freqüencia atingem uma configuração eletrônica de gás nobre ganhando um elétron, que resulta em um estado de oxidação –1. O flúor, sendo o elemento mais eletronegativo, existe em compostos apenas no estado de oxidação –1. Os outros halogênios também exibem estados de oxidação positivo até +7 na combinação com átomos mais eletronegativos como O. Nos estados de oxidação positivos, os halogênios tendem a ser bons agentes oxidantes, aceitando elétrons facilmente.

O cloro, o bromo e o iodo são encontrados como haletos na água do mar e em depósitos de sal. A concentração de iodo nessas fontes é muito pequena, mas é concentrada por determinadas algas marinhas. Quando elas são colhidas, secas e queimadas, o iodo pode ser extraído a partir das cinzas. O flúor ocorre nos minerais fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluoroapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$].[2] Apenas a fluorita é uma fonte comercial importante de flúor.

Todos os isótopos do astato são radioativos. O isótopo de vida mais longa é o astato-210, que tem meia-vida de 8,1 h e decai principalmente por captura de elétron. Como o astato é tão instável ao decaimento nuclear, pouco se conhece sobre sua química.

Propriedades e preparação dos halogênios

Algumas propriedades dos halogênios estão resumidas na Tabela 22.2. A maioria das propriedades varia de maneira regular à medida que vamos do flúor para o iodo. A eletronegatividade aumenta regularmente, por exemplo, de 4,0 para o flúor a 2,5 para o iodo. Os halogênios têm as mais altas eletronegatividades em cada período da tabela periódica.

Sob condições normais os halogênios existem como moléculas diatômicas. As moléculas são mantidas juntas nos estados sólido e líquido por forças de dispersão de London. (Seção 11.2) Em virtude de I_2 ser maior e a mais polarizável das moléculas, as forças intermoleculares entre as moléculas de I_2 são as mais fortes. Portanto, I_2 tem os pontos de fusão e ebulição mais altos. À temperatura ambiente e 1 atm de pressão, I_2 é sólido, Br_2 é líquido e Cl_2 e F_2 são gases. O cloro se liquefaz muito facilmente com compressão à temperatura ambiente e, em geral, é armazenado e manuseado na forma líquida em recipientes de aço.

A considerável baixa entalpia de ligação em F_2 (155 kJ/mol) é responsável em parte pela extrema reatividade do flúor elementar. Por causa de sua alta reatividade, é muito difícil se trabalhar com F_2. Determinados metais, como o cobre e o níquel, podem ser usados para conter F_2 porque suas superfícies formam um revestimento protetor de fluoreto metálico. O cloro e os halogênios mais pesados são também reativos, apesar de ser menos que o flúor. Eles combinam-se diretamente com a maioria dos elementos, exceto os gases nobres.

TABELA 22.2 Algumas propriedades dos halogênios

Propriedade	F	Cl	Br	I
Raio atômico (Å)	0,71	0,99	1,14	1,33
Raio iônico, X^- (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1.681	1.251	1.140	1.008
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	–328	–349	–325	–295
Eletronegatividade	4,0	3,0	2,8	2,5
Entalpia da ligação simples X—X (kJ/mol)	155	242	193	151
Potencial de redução (V): $\frac{1}{2}X_2(aq) + e^- \longrightarrow X^-(aq)$	2,87	1,36	1,07	0,54

FILMES
Propriedades físicas dos halogênios, Formação de cloreto de sódio

2 Os minerais são substâncias sólidas presentes na natureza. Eles são geralmente conhecidos por seus nomes comuns em vez de seus nomes químicos. O que conhecemos como *rochas* é simplesmente um agregado de diferentes tipos de minerais.

Por causa das altas eletronegatividades, os halogênios tendem a ganhar elétrons de outras substâncias e, conseqüentemente, servem como agentes oxidantes. A habilidade oxidante dos halogênios, indicada por seus potenciais-padrão de redução, diminui ao se descer no grupo. Como resultado, certo halogênio é capaz de oxidar os ânions dos halogênios inferiores a ele no grupo. Por exemplo, Cl_2 oxidará Br^- e I^-, mas não F^-, como visto na Figura 22.9.

Figura 22.9 Soluções aquosas de NaF, NaBr e NaI (da esquerda para a direita), às quais foi adicionado Cl_2. Cada solução está em contato com o tetracloreto de carbono (CCl_4), que forma a camada mais abaixo em cada recipiente. Os halogênios são mais solúveis em CCl_4 do que em H_2O. O íon F^- na solução de NaF (à esquerda) não reage com Cl_2; as camadas aquosa e de CCl_4 permanecem incolores. O íon Br^- (ao centro) é oxidado por Cl_2 para formar Br_2, produzindo uma camada aquosa amarela e uma camada de CCl_4 alaranjada. O íon I^- (à direita) é oxidado a I_2, produzindo uma camada aquosa âmbar e outra de CCl_4 violeta.

COMO FAZER 22.4

Escreva a equação balanceada para a reação, se houver alguma, que ocorre entre **(a)** $I^-(aq)$ e $Br_2(l)$; **(b)** $Cl^-(aq)$ e $I_2(s)$.

Solução

Análise: pede-se determinar se uma reação ocorre quando um haleto e um halogênio em particular são combinados.

Planejamento: certo halogênio é capaz de reduzir os ânions dos halogênios abaixo dele na tabela periódica. Assim, o menor (de mais baixo número atômico) halogênio terminará como o íon haleto. Se o halogênio com o menor número atômico já for um haleto, não haverá reação. Portanto, o segredo para determinar se ocorrerá ou não reação está na localização dos elementos na tabela periódica.

Resolução: (a) Br_2 é capaz de oxidar (remover elétrons de) os ânions dos halogênios abaixo dele na tabela periódica. Assim, ele oxidará I^-.

$$2I^-(aq) + Br_2(l) \longrightarrow I_2(s) + 2Br^-(aq)$$

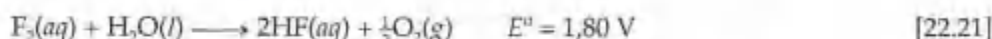
(b) Cl^- é o ânion de um halogênio acima do iodo na tabela periódica. Portanto, I_2 não pode oxidar Cl^-; não haverá reação.

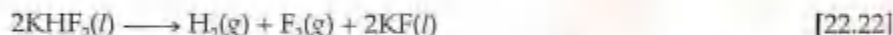
PRATIQUE

Escreva a equação química balanceada para a reação que ocorre entre $Br^-(aq)$ e $Cl_2(aq)$.

Resposta: $2Br^-(aq) + Cl_2(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2Cl^-(aq)$

Observe na Tabela 22.2 que o potencial de redução de F_2 é excepcionalmente alto. O gás flúor oxida a água rapidamente:

$$F_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2HF(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad E^\circ = 1{,}80\ V \qquad [22.21]$$

O flúor não pode ser preparado por oxidação eletrolítica de soluções aquosas de sais de fluoreto porque a água é oxidada mais rapidamente que F^-. (Seção 20.9) Na prática, o elemento é formado por oxidação eletrolítica de uma solução de KF em HF anidro. KF reage com HF para formar um sal, $K^+ HF_2^-$, que atua como um transportador de corrente no líquido. (O íon HF_2^- é estável por causa das ligações de hidrogênio muito fortes.) A reação total da célula é:

$$2KHF_2(l) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g) + 2KF(l) \qquad [22.22]$$

O cloro é produzido principalmente pela eletrólise de cloreto de sódio fundido ou em solução aquosa, como descrito nas seções 20.9 e 23.4. Tanto o bromo quanto o iodo são obtidos comercialmente a partir de salmouras contendo os íons haletos por meio de oxidação com Cl_2.

Utilização dos halogênios

O flúor é um produto químico importante. Ele é usado, por exemplo, para preparar os fluorocarbonos — compostos muito estáveis de carbono e flúor usados como refrigerantes, lubrificantes e plásticos. O Teflon™ (Figura 22.10) é um fluorocarbono polimérico notável por sua alta estabilidade térmica e deficiência de reatividade química. (O quadro "A química no trabalho" da Seção 25.4 descreve a descoberta desse material interessante e importante.)

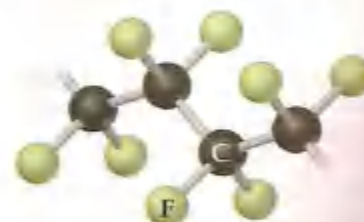



Figura 22.10 Estrutura do Teflon™, um polímero de fluorocarbono. O Teflon™ é semelhante ao polietileno (Seção 12.2), no qual os átomos de H são substituídos por átomos de F.

Figura 22.11 O sal iodado contém 0,02% de KI em massa.

(a)

(b)

Figura 22.12 (a) Iodeto de sódio no tubo de ensaio à esquerda e brometo de sódio à direita. O ácido sulfúrico está na pipeta. (b) A adição de ácido sulfúrico aos tubos de ensaio oxida iodeto de sódio para formar iodo de cor escura à esquerda. O brometo de sódio é oxidado a bromo marrom-amarelado à direita. Quando mais concentrado, o bromo torna-se mais marrom-avermelhado.

O cloro é de longe o halogênio mais importante comercialmente. Aproximadamente $1,2 \times 10^{10}$ kg (12 milhões de toneladas) de Cl_2 é produzido anualmente nos Estados Unidos. Além disso, a produção de cloreto de hidrogênio é aproximadamente $4,4 \times 10^9$ kg (4,4 milhões de toneladas) anualmente. Cerca da metade desse cloro é utilizada eventualmente na fabricação de compostos orgânicos contendo cloro como cloreto de vinila (C_2H_3Cl), usado na fabricação do plástico de cloreto de polivinila (PVC). (Seção 12.2) Muito do restante é usado como agente alvejante na indústria de papel e tecidos. Quando Cl_2 se dissolve em base diluída fria, ele se desproporciona em Cl^- e hipoclorito, ClO^-.

$$Cl_2(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + ClO^-(aq) + H_2O(l) \qquad [22.23]$$

O hipoclorito de sódio (NaClO) é o ingrediente ativo em muitos alvejantes líquidos. O cloro é usado também no tratamento de água para oxidar e destruir bactérias. (Seção 18.6)

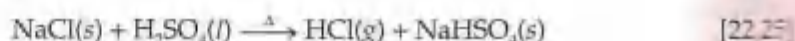
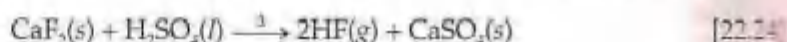
Nem o bromo nem o iodo são tão utilizados como o flúor e o cloro. Entretanto, o bromo é necessário para o brometo de prata usado em filmes fotográficos. Um uso comum do iodo é como KI no sal de cozinha. O sal iodado (Figura 22.11) fornece a pequena quantidade de iodo necessária na alimentação; ele é essencial para a formação da tiroxina, hormônio secretado pela glândula tireóide. A falta de iodo na alimentação resulta em crescimento da glândula tireóide, uma condição chamada *bócio*.

Os haletos de hidrogênio

Todos os halogênios formam moléculas diatômicas estáveis com o hidrogênio. As soluções aquosas de HCl, HBr e HI são ácidos fortes.

Os haletos de hidrogênio podem ser formados pela reação direta dos elementos. Entretanto, a maneira mais importante de prepará-los é pela reação de um sal desse haleto com um ácido não-volátil forte. O fluoreto de hidrogênio e o cloreto de hidrogênio são preparados dessa maneira pela reação de sal barato e ficam facilmente disponíveis com ácido sulfúrico concentrado.

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2HF(g) + CaSO_4(s) \qquad [22.24]$$

$$NaCl(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} HCl(g) + NaHSO_4(s) \qquad [22.25]$$

Nem o brometo de hidrogênio nem o iodeto de hidrogênio podem ser preparados por reações de sais com H_2SO_4 porque H_2SO_4 oxida Br^- e I^- (Figura 22.12). Essa diferença na reatividade reflete a maior facilidade de oxidação de Br^- e I^- em relação a F^- e Cl^-. Essas oxidações indesejáveis são evitadas ao se usar um ácido não-volátil, como H_3PO_4, que é um agente oxidante mais fraco que H_2SO_4.

COMO FAZER 22.5

Escreva uma equação balanceada para a formação do gás brometo de hidrogênio a partir da reação de brometo de sódio sólido com ácido fosfórico.

Solução

Análise: pede-se escrever uma equação balanceada para a reação entre NaBr e H_3PO_4 para formar HBr e outro produto.

Planejamento: como nas equações 22.24 e 22.25, ocorre uma reação de metátese. Vamos supor que apenas um dos hidrogênios de H_3PO_4 sofra reação. (O número real depende das condições da reação.) Assim, o íon restante $H_2PO_4^-$ estará associado ao íon Na^+ como NaH_2PO_4 entre os produtos da equação.

Resolução: a equação balanceada é:

$$NaBr(s) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow NaH_2PO_4(s) + HBr(g)$$

PRATIQUE

Escreva a equação balanceada para a preparação de HI a partir de NaI e H_3PO_4.

Resposta: $NaI(s) + H_3PO_4(l) \longrightarrow NaH_2PO_4(s) + HI(g)$

Os haletos de hidrogênio formam soluções halídricas quando dissolvidos em água. Essas soluções exibem as propriedades características de ácidos, como a reação com metais ativos para produzir gás hidrogênio. (Seção 4.4) O ácido fluorídrico também reage rapidamente com a sílica (SiO_2) e com vários silicatos para formar ácido hexafluorossilícico (H_2SiF_6), como nos exemplos a seguir:

$$SiO_2(s) + 6HF(aq) \longrightarrow H_2SiF_6(aq) + 2H_2O(l) \qquad [22.26]$$

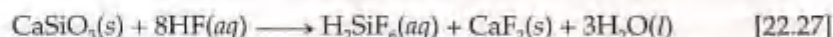
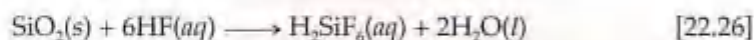
$$CaSiO_3(s) + 8HF(aq) \longrightarrow H_2SiF_6(aq) + CaF_2(s) + 3H_2O(l) \qquad [22.27]$$

O vidro consiste principalmente em estruturas de silicatos (Seção 22.10), e essas reações permitem que HF caustique ou torne o vidro opaco (Figura 22.13). Essa é também a razão pela qual HF é armazenado em recipientes plásticos ou cera em vez de vidro.

Figura 22.13 Vidro foscado ou causticado. Desenhos como esses são produzidos primeiramente pelo revestimento do vidro com cera. A cera é, então, removida nas áreas a serem gravadas. Quando tratadas com ácido fluorídrico, as áreas expostas do vidro são atacadas, produzindo o efeito fosco.

Compostos inter-halogênios

Assim como existem moléculas formadas pela ligação entre dois átomos de um mesmo halogênio, existem também moléculas formadas por átomos de halogênio diferentes, como o ClF e o IF_5. Esses compostos são chamados de **inter-halogênios**.

Os inter-halogênios têm como átomos centrais Cl, Br ou I, circundados por 3, 5 ou 7 átomos de flúor. O maior tamanho do átomo de I permite a formação de IF_3, IF_5 e IF_7, no qual o estado de oxidação de I é +3, +5 e +7, respectivamente. Com um átomo de bromo central, que é menor que o átomo de iodo, apenas BrF_3 e BrF_5 podem ser formados. O cloro, que é menor ainda, pode formar ClF_3 e, com dificuldade, ClF_5. O único composto inter-halogênio mais alto que não tem átomos de F mais externos é ICl_3; o maior tamanho do átomo de I pode acomodar três átomos de Cl, enquanto Br não for grande o suficiente para permitir que $BrCl_3$ se forme.

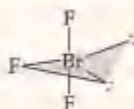
COMO FAZER 22.6

Use o modelo RPENV para descrever a geometria molecular de BrF_3.

Solução

Análise e Planejamento: para determinar a geometria de BrF_3, devemos primeiro escrever sua estrutura de Lewis. Depois contamos o número de domínios de elétrons ao redor do átomo de Br central para determinar o arranjo e procuramos quantos pares de elétrons ligantes ele tem, para determinar como passar do arranjo para a geometria molecular.

Resolução: a estrutura de Lewis de BrF_3 tem três pares de elétrons ligantes e dois pares de elétrons não-ligantes ao redor do átomo de Br central. De acordo com o modelo RPENV, esses cinco pares de elétrons são dispostos ao redor do átomo central nos vértices de uma bipirâmide de base trigonal (Tabela 9.3). Em virtude de os pares não-ligantes necessitarem de um espaço maior, eles são colocados no plano equatorial da bipirâmide trigonal:

F
F—Br
F

Como os pares de elétrons não-compartilhados empurram os pares ligantes um pouco para trás, a molécula tem forma de um T dobrado.

PRATIQUE

Use o modelo RPENV para determinar a geometria molecular de IF_5.

Resposta: pirâmide de base quadrada.

TABELA 22.3 Os oxiácidos dos halogênios

Estado de oxidação do halogênio	Fórmula do ácido			
	Cl	Br	I	Nome do ácido
+1	HClO	HBrO	HIO	Ácido *hipo*al*oso*
+3	$HClO_2$	–	–	Ácido hal*oso*
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3	Ácido hál*ico*
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4, H_5IO_6	Ácido *per*ál*ico*

Uma vez que os compostos inter-halogênios contêm um átomo de halogênio em estado de oxidação positivo, eles são extremamente reativos. Invariavelmente são agentes oxidantes poderosos. Quando o composto age como oxidante, o estado de oxidação do átomo de halogênio central diminui para um valor preferível (geralmente 0 ou –1) como no seguinte exemplo:

$$2CoCl_2(s) + 2ClF_3(g) \longrightarrow 2CoF_3(s) + 3Cl_2(g) \qquad [22.28]$$

Oxiácidos e oxiânions

A Tabela 22.3 resume as fórmulas dos oxiácidos dos halogênios conhecidos e a maneira pela qual recebem os nomes.[3] (Seção 2.8) As forças ácidas dos oxiácidos aumentam com o aumento do estado de oxidação do átomo de halogênio central. (Seção 16.10)

Todos os oxiácidos são agentes oxidantes fortes. Os oxiânions, formados pela remoção de H^+ dos oxiácidos, geralmente são mais estáveis que os oxiácidos. Os sais de hipoclorito são usados como alvejantes e desinfetantes por causa da capacidade poderosa de agente oxidante do íon ClO^-. O cloreto de sódio é usado como agente alvejante. Os sais de clorato são similarmente muito reativos. Por exemplo, o clorato de potássio é usado para fazer fósforos e fogos de artifício.

Figura 22.14 Lançamento do ônibus espacial *Columbia* do Kennedy Space Center.

O ácido perclórico e seus sais são os mais estáveis dos oxiácidos e oxiânions. As soluções diluídas de ácido perclórico são bastante seguras, e muitos sais de perclorato são estáveis exceto quando aquecidos com materiais orgânicos. Quando aquecidos, os percloratos podem tornar-se oxidantes vigorosos e até violentos. Cuidado considerável deve ser exercido, por isso, ao se manipular essas substâncias; é crucial evitar o contato entre percloratos e material facilmente oxidado como metais ativos e compostos orgânicos combustíveis. O uso do perclorato de amônio (NH_4ClO_4) como um oxidante nos impulsionadores sólidos de foguetes para ônibus espacial demonstra o poder oxidante dos percloratos. O propelente sólido contém uma mistura de NH_4ClO_4 e alumínio em pó, o agente redutor. Cada lançamento do ônibus espacial necessita de aproximadamente 6×10^5 kg (600 toneladas) de NH_4ClO_4 (Figura 22.14).

Existem dois oxiácidos que têm iodo no estado de oxidação +7. Esses ácidos periódicos são HIO_4 (chamado ácido metaperiódico) e H_5IO_6 (chamado ácido paraperiódico). As duas formas existem em equilíbrio em solução aquosa.

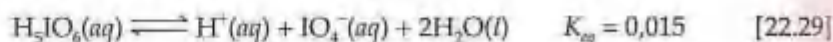
$$H_5IO_6(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + IO_4^-(aq) + 2H_2O(l) \qquad K_{eq} = 0{,}015 \qquad [22.29]$$

HIO_4 é um ácido forte e H_5IO_6 é um ácido fraco; as duas primeiras constantes de dissociação para H_5IO_6 são $K_{a1} = 2{,}8 \times 10^{-2}$ e $K_{a2} = 4{,}9 \times 10^{-9}$. A estrutura de H_5IO_6 é dada na Figura 22.15. O maior tamanho do átomo de iodo permite-lhe acomodar seis átomos de oxigênio ao seu redor. Os halogênios menores não formam ácidos desse tipo.

Figura 22.15 Ácido paraperiódico (H_5IO_6).

3 O flúor forma um oxiácido, HOF. Como a eletronegatividade do flúor é maior que a do oxigênio, devemos considerar o flúor como pertencente ao estado de oxidação –1 e o oxigênio, ao estado de oxidação 0 nesse composto.

22.5 Oxigênio

Figura 22.16 Joseph Priestley (1733–1804). Priestley começou a interessar-se por química aos 39 anos de idade. Como morava ao lado de uma cervejaria da qual podia obter dióxido de carbono, o foco de seus estudos foi primeiro nesse gás e, mais tarde, estendido a outros.
Ele esteve sob suspeita de simpatizar com as revoluções americana e francesa; por isso, sua igreja, sua casa e laboratório em Birmingham, na Inglaterra, foram incendiados por uma multidão em 1791. Priestley teve de escapar disfarçado. Mais tarde, ele emigrou, em 1794, para os Estados Unidos, onde viveu seus últimos anos, em relativa reclusão, na Pensilvânia.

Por volta da metade do século XVII, os cientistas identificaram que o ar continha um componente associado com a queima e a respiração. Entretanto, o componente não foi isolado até 1774, quando Joseph Priestley (Figura 22.16) descobriu o oxigênio. Lavoisier, subseqüentemente, nomeou o elemento de *oxigênio*, que significa 'formador de ácido'.

O oxigênio é encontrado na combinação com outros elementos em uma grande variedade de compostos. Na realidade, o oxigênio é o elemento mais abundante em massa tanto na crosta terrestre quanto no corpo humano. É um agente oxidante para o metabolismo dos alimentos e é crucial à vida humana.

Propriedades do oxigênio

O oxigênio tem dois alótropos, O_2 e O_3. Quando falamos de oxigênio molecular ou simplesmente oxigênio, geralmente subentende-se que estamos falando do *dioxigênio* (O_2), a forma normal do elemento; O_3 é chamado *ozônio*.

À temperatura ambiente o dioxigênio é um gás incolor e inodoro. Ele condensa-se para um líquido a –183 °C e congela-se a –218 °C. É apenas ligeiramente solúvel em água, mas sua presença na água é essencial à vida marinha.

A configuração eletrônica do átomo de oxigênio é [He] $2s^2 2p^4$. Portanto, o oxigênio pode completar seu octeto de elétrons pegando dois elétrons para formar o íon óxido (O^{2-}), ou compartilhando dois elétrons. Em seus compostos covalentes ele tende a formar duas ligações: como duas ligações simples, como na água, ou como ligação dupla, como no formaldeído ($H_2C{=}O$). A molécula de O_2 contém uma ligação dupla. ∞ (Seção 9.8)

A ligação em O_2 é muito forte (a entalpia de ligação é 495 kJ/mol). O oxigênio também forma ligações fortes com muitos outros elementos. Por isso, muitos compostos contendo oxigênio são termodinamicamente mais estáveis que O_2. Entretanto, na ausência de catalisadores, muitas reações de O_2 têm altas energias de ativação e, portanto, necessitam de altas temperaturas para prosseguir à velocidade apropriada. Entretanto, uma vez que uma reação suficientemente exotérmica se inicia, ela pode acelerar rapidamente produzindo uma reação de violência explosiva.

Preparação do oxigênio

Praticamente todo o oxigênio comercial é obtido do ar. O ponto de ebulição normal de O_2 é –183 °C, enquanto o de N_2, outro componente principal do ar, é –196 °C. Portanto, quando o ar é liqüefeito e deixado aquecer, N_2 entra em ebulição, deixando O_2 líquido contaminado no geral por pequenas quantidades de N_2 e Ar.

Um método comum de laboratório para preparar O_2 é a decomposição térmica do clorato de potássio ($KClO_3$) com dióxido de manganês (MnO_2) adicionado como um catalisador:

$$2KClO_3(s) \xrightarrow{MnO_2} 2KCl(s) + 3O_2(g) \qquad [22.30]$$

Como H_2, O_2 também pode ser coletado por deslocamento da água por causa de sua relativamente baixa solubilidade (Figura 22.5).

Muito de O_2 na atmosfera é reabastecido por processo de fotossíntese, no qual os vegetais verdes usam a energia da luz solar para gerar O_2 a partir do CO_2 atmosférico. A fotossíntese, por isso, não apenas regenera O_2, mas também usa CO_2.

Utilização do oxigênio

O oxigênio é um dos produtos químicos industriais mais utilizados, deixando para trás apenas ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrogênio (N_2). Aproximadamente $2{,}5 \times 10^{10}$ kg (25 milhões de toneladas) de O_2 é usado anualmente nos Estados Unidos. O oxigênio pode ser transportado e armazenado como um líquido ou em recipientes de aço como um gás comprimido. Entretanto, aproximadamente 70% da produção de O_2 é gerada onde ele é necessário.

Figura 22.17 Soldagem com um maçarico de oxiacetileno. O calor de combustão do acetileno é excepcionalmente alto, causando assim uma temperatura de chama muito alta.

O oxigênio é de longe o agente oxidante mais usado. Mais da metade de O_2 produzido é usada na indústria de aço, principalmente para remover as impurezas do aço. Ele também é usado para alvejar a polpa e o papel. (A oxidação de compostos coloridos geralmente leva a produtos incolores.) Na medicina, o oxigênio ameniza as dificuldades de respiração. Ele é também usado com acetileno (C_2H_2) na solda de oxiacetileno (Figura 22.17). A reação entre C_2H_2 e O_2 é altamente exotérmica, produzindo temperaturas acima de 3.000 °C:

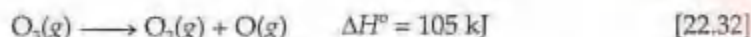
$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H° = -2.510 \text{ kJ} \qquad [22.31]$$

Ozônio

O ozônio é um gás azul-claro venenoso com um odor pronunciado e irritante. A maioria das pessoas pode detectar aproximadamente 0,01 ppm no ar. A exposição de 0,1 a 1 ppm produz dores de cabeça, queimação nos olhos e irritação das vias respiratórias.

A estrutura da molécula de O_3 é mostrada na Figura 22.18. A molécula possui ligação π que está deslocalizada sobre os três átomos de oxigênio. (Seção 8.6) A molécula dissocia-se facilmente, formando átomos de oxigênio reativos:

Figura 22.18 Estrutura da molécula de ozônio.

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 105 \text{ kJ} \qquad [22.32]$$

O ozônio é um agente oxidante mais forte que o dioxigênio. Uma medida desse poder oxidante é o alto potencial-padrão de redução de O_3, comparado ao de O_2.

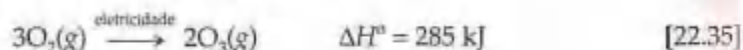
$$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l) \qquad E° = 2,07 \text{ V} \qquad [22.33]$$

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1,23 \text{ V} \qquad [22.34]$$

MODELO 3-D
Ozônio

O ozônio forma óxidos com muitos elementos nas condições para as quais O_2 não reage; na realidade, ele oxida todos os metais comuns, exceto o ouro e a platina.

O ozônio pode ser preparado passando eletricidade por O_2 seco em uma montagem como a mostrada na Figura 22.19:

$$3O_2(g) \xrightarrow{\text{eletricidade}} 2O_3(g) \qquad \Delta H° = 285 \text{ kJ} \qquad [22.35]$$

O ozônio não pode ser armazenado por muito tempo, exceto a baixas temperaturas, porque ele se decompõe rapidamente em O_2. A decomposição é catalisada por determinados metais, como Ag, Pt e Pd, e muitos óxidos de metais de transição.

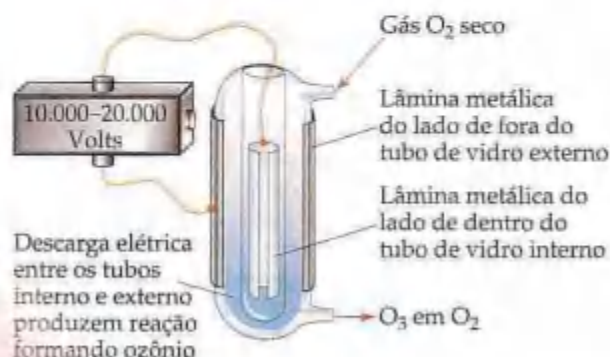



Figura 22.19 Montagem para produzir ozônio a partir de O_2.

COMO FAZER 22.7

Usando ΔG_f^o para o ozônio do Apêndice C, calcule a constante de equilíbrio, K_{eq}, para a Equação 22.35 a 298 K.

Solução

Análise: pede-se calcular a constante de equilíbrio para a formação de O_3 a partir de O_2 (Equação 22.35) dada a temperatura e ΔG_f^o.

Planejamento: a relação entre a variação da energia livre, ΔG_f^o, para uma reação e a constante de equilíbrio para a reação foi determinada na Seção 19.7, Equação 19.22.

Resolução: a partir do Apêndice C, temos:

$$\Delta G_f^o(O_3) = 163{,}4 \text{ kJ/mol}$$

Assim, a Equação 22.35,

$$\Delta G^o = (2 \text{ mols de } O_3)(163{,}4 \text{ kJ/mol de } O_3) = 326{,}8 \text{ kJ}$$

A partir da Equação 19.22, temos:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$$

Assim,

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^o}{RT} = \frac{-326{,}8 \times 10^3 \text{ J}}{(8{,}314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298{,}0 \text{ K})} = -131{,}9$$

$$K_{eq} = e^{-131{,}9} = 5 \times 10^{-58}$$

Comentário: apesar da constante de equilíbrio desfavorável, o ozônio pode ser preparado a partir de O_2 como descrito no texto precedente. A energia livre de formação desfavorável é superada pela energia da descarga elétrica, e O_3 é removido antes que a reação inversa possa ocorrer, logo resultando em uma mistura que não está no equilíbrio.

PRATIQUE

Usando os dados do Apêndice C, calcule ΔG^o e a constante de equilíbrio (K_{eq}) para a Equação 22.32 a 298,0 K.

Resposta: $\Delta G^o = 66{,}7$ kJ; $K_{eq} = 2 \times 10^{-12}$.

Atualmente os usos do ozônio como um reagente químico industrial são relativamente limitados. O ozônio é algumas vezes usado para tratamento doméstico da água em substituição ao cloro. Como Cl_2, ele mata bactérias e oxida compostos orgânicos. Entretanto, o maior uso do ozônio é na preparação de medicamentos, lubrificantes sintéticos e outros compostos orgânicos comercialmente úteis, onde O_3 é usado para romper ligações duplas carbono–carbono.

O ozônio é um componente importante da atmosfera superior, onde bloqueia a radiação ultravioleta. Dessa forma, o ozônio protege a Terra dos efeitos desses raios de alta energia. Por essa razão, a destruição do ozônio estratosférico é a principal preocupação científica. (Seção 18.3) Entretanto, na atmosfera mais baixa, o ozônio é considerado um poluente do ar. Ele é o principal constituinte da névoa. (Seção 18.4) Por causa de seu poder oxidante, ele danifica os sistemas vivos e os materiais estruturais, especialmente a borracha.

Óxidos

A eletronegatividade do oxigênio é menor apenas que a do flúor. Como resultado, o oxigênio exibe estados de oxidação negativos em todos os compostos exceto naqueles com flúor, OF_2 e O_2F_2. O estado de oxidação –2 é de longe o mais comum. Os compostos nesse estado de oxidação são chamados *óxidos*.

Os não-metais formam óxidos covalentes. A maioria desses óxidos são moléculas simples com baixos pontos de fusão e ebulição. Entretanto, SiO_2 e B_2O_3 têm estruturas poliméricas. (Seções 22.10 e 22.11) A maioria dos óxidos não-metálicos combinam-se com a água para fornecer oxiácidos. O dióxido de enxofre (SO_2), por exemplo, dissolve-se em H_2O para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3):

ANIMAÇÃO
Tendências periódicas: comportamento ácido–base dos óxidos

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq) \quad [22.36]$$

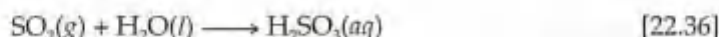
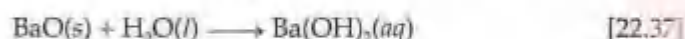
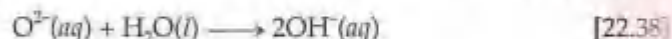
FILME
O dióxido de carbono comporta-se como um ácido na água

Essa reação e a de SO_3 com H_2O para formar H_2SO_4 são bastante responsáveis pela chuva ácida. (Seção 18.4) A reação análoga de CO_2 com água para formar ácido carbônico (H_2CO_3) provoca a acidez da água carbonatada.

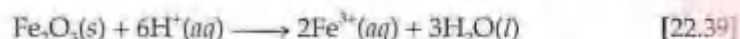
Figura 22.20 O óxido de bário (BaO), o sólido branco na base do recipiente, reage com água para produzir hidróxido de bário $[Ba(OH)_2]$. A cor violeta-avermelhado da solução é causada pela fenolftaleína e indica a presença de íons OH^- na solução.

Os óxidos que reagem com a água para formar ácidos são chamados **anidridos ácidos** (anidrido significa 'sem água') ou **óxidos ácidos**. Poucos óxidos de não-metais, principalmente os com não-metais em baixo estado de oxidação — como N_2O, NO e CO —, não reagem com água e não são anidridos ácidos.

Muitos óxidos metálicos são compostos iônicos. Esses óxidos iônicos que se dissolvem em água reagem para formar hidróxidos e, com isso, são chamados **anidridos básicos**. O óxido de bário (BaO), por exemplo, reage com a água para formar hidróxido de bário $[Ba(OH)_2]$.

$$BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq) \quad [22.37]$$

Essa reação é mostrada na Figura 22.20. Esses tipos de reações devem-se à alta basicidade do íon O^{2-} e sua hidrólise virtualmente completa na água.

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq) \quad [22.38]$$

Mesmo os óxidos iônicos insolúveis em água tendem a dissolver-se em ácidos fortes. O óxido de ferro(III), por exemplo, dissolve-se em ácidos:

$$Fe_2O_3(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l) \quad [22.39]$$

Essa reação é usada para remover a ferrugem ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) do ferro ou do aço antes que um revestimento de proteção de zinco ou estanho seja aplicado.

Os óxidos que podem exibir tanto caráter ácido quanto caráter básico são conhecidos como *anfóteros*. (Seção 16.2) Se um metal forma mais de um óxido, o caráter básico do óxido diminui à medida que o estado de oxidação do metal aumenta.

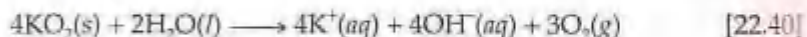
Composto óxido	Estado de oxidação de Cr	Natureza do óxido
CrO	+2	Básico
Cr_2O_3	+3	Anfótero
CrO_3	+6	Ácido

Peróxidos e superóxidos

Os compostos contendo ligações O — O e oxigênio em um estado de oxidação –1 são chamados *peróxidos*. O oxigênio tem um estado de oxidação de $-\frac{1}{2}$ em O_2^-, chamado íon *superóxido*. A maioria dos metais ativos (K, Rb e Cs) reage com O_2 para fornecer os superóxidos (KO_2, RbO_2 e CsO_2). Seus vizinhos ativos na tabela periódica (Na, Ca, Sr e Ba) reagem com O_2, produzindo peróxidos (Na_2O_2, CaO_2, SrO_2 e BaO_2). Metais menos ativos e não-metais produzem óxidos normais. (Seção 7.8)

Quando os superóxidos dissolvem-se em água, O_2 é produzido:

$$4KO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4K^+(aq) + 4OH^-(aq) + 3O_2(g) \quad [22.40]$$

Figura 22.21 Um aparelho completo de respiração é usado por bombeiros e trabalhadores de resgate. A fonte de oxigênio é a reação entre superóxido de potássio (KO_2) e água na respiração.

Por causa dessa reação, o superóxido de potássio (KO_2) é usado como uma fonte de oxigênio em máscaras utilizadas por bombeiros (Figura 22.21). A umidade na respiração faz com que o composto se decomponha para formar O_2 e KOH. KOH formado remove CO_2 do ar exalado:

$$2OH^-(aq) + CO_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq) \quad [22.41]$$

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é o peróxido mais conhecido comercialmente mais importante. A estrutura de H_2O_2 é mostrada na Figura 22.22. O peróxido de hidrogênio puro é um líquido xaroposo transparente com densidade de 1,47 g/cm^3 a 0 °C. Ele funde-se a –0,4 °C, e seu ponto de ebulição normal é 151 °C. Essas propriedades são características de um líquido altamente polar com ligações de hidrogênio fortes como a água. O peróxido de hidrogênio

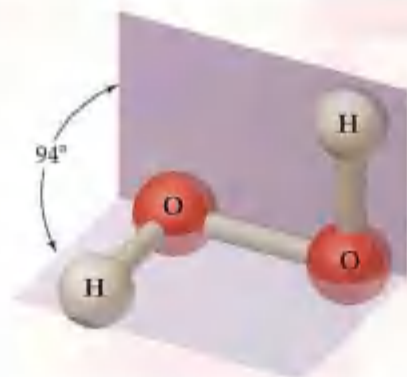



Figura 22.22 Estrutura molecular do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Note que os átomos da molécula não se encontram em um único plano.

concentrado é uma substância perigosamente reativa porque sua decomposição para formar água e gás oxigênio é muito exotérmica.

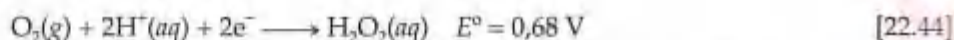
$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -196{,}1 \text{ kJ} \qquad [22.42]$$

O peróxido de hidrogênio é vendido como um reagente químico em soluções aquosas de até aproximadamente 30% em massa. Uma solução contendo aproximadamente 3% de H_2O_2 em massa é vendida nas drogarias e usada como um anti-séptico leve; algumas soluções mais concentradas são empregadas para alvejar tecidos.

O íon peróxido é também um produto lateral do metabolismo que resulta da redução do oxigênio molecular (O_2). O corpo dispõe dessa espécie reativa com enzimas como peroxidase e catalase.

O peróxido de hidrogênio pode agir como um agente oxidante ou redutor. As semi-reações em meio ácido são:

$$2H^+(aq) + H_2O_2(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E^\circ = 1{,}78 \text{ V} \qquad [22.43]$$

$$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq) \qquad E^\circ = 0{,}68 \text{ V} \qquad [22.44]$$

A combinação dessas duas semi-reações levam ao **desproporcionamento** de H_2O_2 em H_2O e O_2, mostrado na Equação 22.43. O desproporcionamento ocorre quando um elemento é simultaneamente oxidado e reduzido.

22.6 Outros elementos do grupo 6A: S, Se, Te e Po

Além do oxigênio, os outros elementos do grupo 6A são enxofre, selênio, telúrio e polônio. Nesta seção inspecionaremos as propriedades do grupo como um todo e examinaremos a química do enxofre, do selênio e do telúrio. Não diremos muito sobre o polônio, que não tem isótopos estáveis e é encontrado apenas em quantidades diminutas nos minerais contendo rádio.

Características gerais dos elementos do grupo 6A

Os elementos do grupo 6A possuem configuração eletrônica mais externa geral ns^2np^4, onde n tem valor que varia de 2 a 6. Portanto, esses elementos podem atingir uma configuração eletrônica de gás nobre por adição de dois elétrons, o que resulta em um estado de oxidação −2. Uma vez que os elementos do grupo 6A são não-metais, esse é um estado de oxidação comum. Entretanto, exceto para o oxigênio, os elementos do grupo 6A são comumente encontrados em estados de oxidação positivos até +6; eles podem ter seus níveis de valência expandido. Portanto, existem compostos como SF_6, SeF_6 e TeF_6 nos quais o átomo central está no estado de oxidação +6 com mais de um octeto de elétrons de valência.

A Tabela 22.4 resume algumas das mais importantes propriedades dos átomos dos elementos do grupo 6A. Na maioria das propriedades listadas na Tabela 22.4, vemos uma variação regular como função do aumento do número atômico. Por exemplo, os raios atômico e iônico aumentam; as energias de ionização diminuem, como esperado, à proporção que descemos na família.

TABELA 22.4 Algumas propriedades dos elementos do grupo 6A

Propriedade	O	S	Se	Te
Raio atômico (Å)	0,73	1,04	1,17	1,43
Raio iônico de X^{2-} (Å)	1,40	1,84	1,98	2,21
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1.314	1.000	941	869
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	−141	−200	−195	−190
Eletronegatividade	3,5	2,5	2,4	2,1
Entalpia da ligação simples X — X (kJ/mol)	146*	266	172	126
Potencial de redução de H_2X em meio ácido (V)	1,23	0,14	−0,40	−0,72

* Com base na ligação O — O em H_2O_2.

MODELO 3-D
S_8

Ocorrências e preparação de S, Se e Te

Grandes depósitos no subsolo são a principal fonte de enxofre elementar. O *processo de Frasch*, ilustrado na Figura 22.23, é usado para obter o elemento a partir desses depósitos. O método é baseado no baixo ponto de fusão e baixa densidade do enxofre. A água superaquecida é forçada dentro do depósito, onde ela funde o enxofre. O ar comprimido a seguir força o enxofre fundido para cima por um cano onde o enxofre esfria e se solidifica.

O enxofre também está presente em grandes quantidades como minerais de sulfeto e sulfato. Sua presença como componente minoritário do carvão e do petróleo apresenta um problema principal. A combustão desses combustíveis 'sujos' leva a séria poluição por óxido de enxofre. (Seção 18.4) Muito esforço tem sido dirigido à remoção desse enxofre, e esses esforços têm aumentado a disponibilidade de enxofre. A venda desse enxofre ajuda a cobrir parcialmente os custos do processo de dessulfurização do equipamento.

O selênio e o telúrio estão presentes em minerais raros como Cu_2Se, PbSe, Ag_2Se, Cu_2Te, PbTe, Ag_2Te e Au_2Te. Eles também estão presentes como constituintes minoritários em minérios de sulfeto de cobre, ferro, níquel e chumbo.

Figura 22.23 Extração de enxofre pelo processo de Frasch. O processo tem seu nome em homenagem a Herman Frasch, que o inventou em 1890. O processo é particularmente útil para a extração de enxofre de depósitos localizados sob areia movediça ou água.

(a) (b)

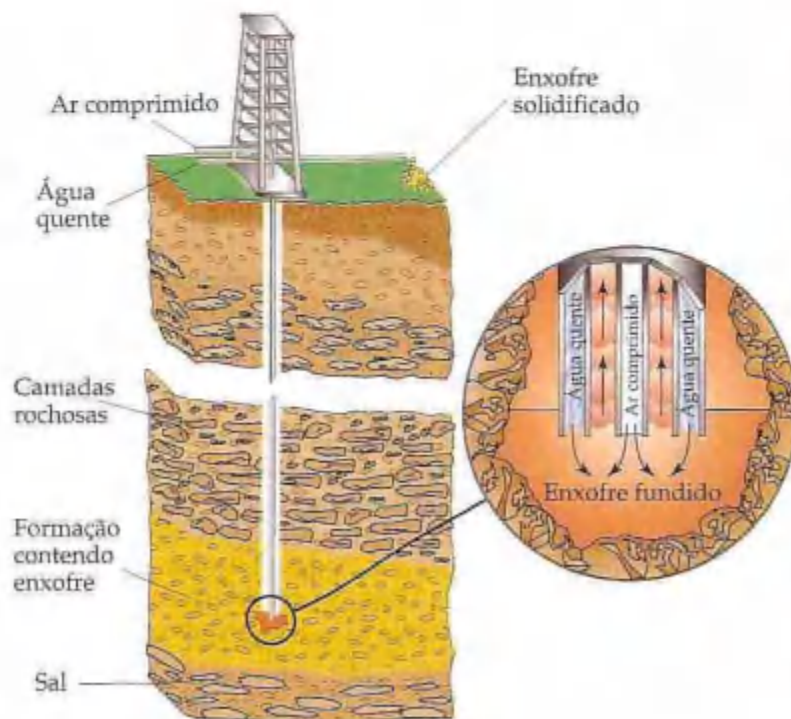
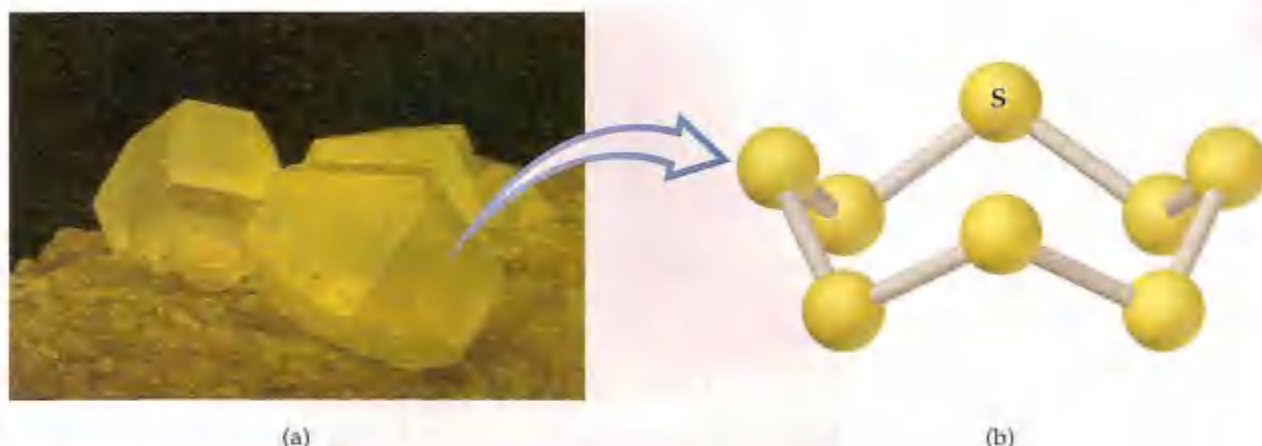



Figura 22.24 A forma amarela cristalina comum do enxofre rômbico consiste em moléculas de S_8. Essas moléculas são anéis dobrados de átomos de S.

Propriedades e usos de enxofre, selênio e telúrio

Como normalmente o encontramos, o enxofre é amarelo, sem sabor e quase inodoro. Ele é insolúvel em água e existe em várias formas alotrópicas. A forma termodinamicamente estável à temperatura ambiente é o enxofre rômbico, que consiste em anéis de S_8 dobrados, como mostrado na Figura 22.24. Quando aquecido acima de seu ponto de fusão (113 °C), o enxofre sofre certa variedade de mudanças. O enxofre fundido primeiro contém moléculas de S_8 e é fluido porque os anéis escorregam entre si facilmente. Além disso o aquecimento desse líquido cor de palha faz com que os anéis se quebrem; os fragmentos depois se juntam para formar moléculas muito longas que podem tornar-se 'embaraçadas'. O enxofre em decorrência torna-se altamente viscoso. Essa variação é marcada por uma variação de cor para marrom-avermelhado (Figura 22.25). Um aquecimento adicional quebra as cadeias, e a viscosidade diminui outra vez.

Figura 22.25 Quando o enxofre é aquecido acima de seu ponto de fusão (113°C), ele se torna escuro e viscoso. Aqui o líquido é mostrado caindo em água fria, onde ele novamente se solidifica.

Os Estados Unidos produzem anualmente $1,4 \times 10^{10}$ kg (14 milhões de toneladas) de enxofre, e a maior parte dessa produção é usada na fabricação de ácido sulfúrico. O enxofre é também usado para vulcanizar a borracha, um processo que a endurece introduzindo ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. (Seção 12.2)

Os alótropos mais estáveis tanto do selênio quanto do telúrio são substâncias cristalinas contendo cadeias helicoidais de átomos, como ilustrado na Figura 22.26. Cada átomo da cadeia está próximo aos átomos em cadeias adjacentes, parecendo ocorrer algum compartilhamento de pares de elétrons entre esses átomos.

A condutividade elétrica do selênio é muito baixa no escuro, mas aumenta muito com a exposição à luz. Essa propriedade do elemento é utilizada nas células fotoelétricas e medidores de luz. As fotocopiadoras também dependem da fotocondutividade do selênio. As máquinas de fotocópia contêm um cinto ou tambor revestido com um filme de selênio. Esse tambor é eletrostaticamente carregado e exposto à luz refletida a partir da imagem fotocopiada. A carga elétrica escoa do selênio, onde este se torna condutor pela exposição à luz. Um pó preto (o 'toner') cola apenas nas áreas que permanecem carregadas. A fotocópia é feita quando o toner é transferido para uma folha de papel, que é aquecido para que o toner se funda a ele.

Figura 22.26 Parte da estrutura do selênio cristalino. As linhas tracejadas representam interações de ligações fracas entre os átomos em cadeias adjacentes. O telúrio tem a mesma estrutura.

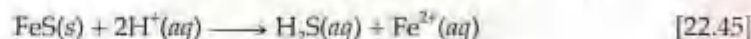
Sulfetos

O enxofre forma compostos pela combinação direta com muitos elementos. Quando o elemento é menos eletronegativo que o enxofre, formam-se os *sulfetos*, que contêm S^{2-}. O sulfeto de ferro(II) (FeS) forma-se, por exemplo, pela

Figura 22.27 A pirita de ferro (FeS_2) é também conhecida como "ouro de tolo" por sua cor ter enganado pessoas que a confundiam com ouro. O ouro é muito mais denso e muito mais maleável que a pirita de ferro.

combinação direta de ferro e enxofre. Muitos elementos metálicos são encontrados na forma de minérios de sulfeto, como PbS (galena) e HgS (cinabre). Uma série de minérios relacionados contendo o íon dissulfeto, S_2^{2-} (semelhante ao íon peróxido), são conhecidos como *piritas*. A pirita de ferro, FeS_2, ocorre como cristais cúbicos amarelo-dourado (Figura 22.27). Como ele tem sido ocasionalmente confundido com ouro pelos mineiros, é chamado 'ouro dos tolos'.

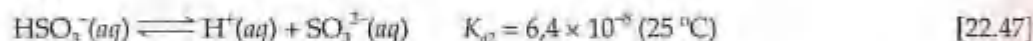
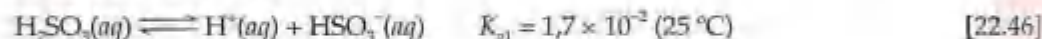
Um dos mais importantes sulfetos é o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Essa substância normalmente não é produzida pela união direta dos elementos porque é instável a temperaturas elevadas e decompõe-se nos elementos. Ela é normalmente preparada pela ação de ácido diluído no sulfeto de ferro(II).

$$FeS(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2S(aq) + Fe^{2+}(aq) \qquad [22.45]$$

Uma das propriedades do sulfeto de hidrogênio mais facilmente reconhecida é o odor; H_2S é enormemente responsável pelo odor repulsivo de ovos podres. O sulfeto de hidrogênio é bastante tóxico. Felizmente, nosso olfato é capaz de detectar H_2S em concentrações extremamente baixas e não-tóxicas. As moléculas orgânicas contendo enxofre, similarmente odoríferas, são adicionadas ao gás natural para fornecer-lhe um odor detectável.

Óxidos, oxiácidos e oxiânions de enxofre

O dióxido de enxofre é formado quando o enxofre é queimado ao ar; ele tem um odor sufocante e é venenoso. O gás é particularmente tóxico aos organismos inferiores, como fungos, de forma que é usado para esterilizar frutas secas e vinho. A 1 atm de pressão e temperatura ambiente, SO_2 dissolve-se em água para produzir uma solução de aproximadamente 1,6 mol/L de concentração. A solução de SO_2 é ácida e a descrevemos como ácido sulfuroso (H_2SO_3). O ácido sulfuroso é um ácido diprótico:

$$H_2SO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq) \qquad K_{a1} = 1{,}7 \times 10^{-2}\ (25\ °C) \qquad [22.46]$$

$$HSO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \qquad K_{a2} = 6{,}4 \times 10^{-8}\ (25\ °C) \qquad [22.47]$$

Os sais de SO_3^{2-} (sulfitos) e HSO_3^- (hidrogenossulfitos ou hidrogenobissulfitos) são bem conhecidos. Pequenas quantidades de Na_2SO_3 ou $NaHSO_3$ são usadas como aditivos de alimentos para prevenir o estrago bacteriano. Como algumas pessoas são extremamente alérgicas aos sulfitos, todos os produtos alimentícios com sulfitos devem conter advertência revelando sua presença.

Apesar de a combustão do enxofre ao ar produzir praticamente SO_2, pequenas quantidades de SO_3 também são formadas. A reação produz sobretudo SO_2 porque a barreira de energia de ativação para a oxidação adicional a SO_3 é muito alta, a menos que a reação seja catalisada. O trióxido de enxofre é de grande importância comercial porque ele é o anidrido do ácido sulfúrico. Na fabricação do ácido sulfúrico, SO_2 é obtido primeiro pela queima do enxofre. Ele é a seguir oxidado a SO_3, usando um catalisador como V_2O_5 ou platina. SO_3 é dissolvido em H_2SO_4 porque não se dissolve rapidamente em água (Equação 22.48). $H_2S_2O_7$ formado nessa reação, chamado ácido pirossulfúrico, é depois adicionado à água para formar H_2SO_4, como mostrado na Equação 22.49.

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \qquad [22.48]$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2H_2SO_4(l) \qquad [22.49]$$

O ácido sulfúrico comercial é 98% de H_2SO_4. Ele é um líquido oleoso, denso e incolor que entra em ebulição a 340 °C. O ácido sulfúrico tem muitas propriedades úteis: é um ácido forte, um bom agente desidratante e um bom agente oxidante moderado. Sua habilidade de desidratação é demonstrada na Figura 22.28.

Ano após ano, a produção de ácido sulfúrico é a maior de todos os produtos químicos produzidos nos Estados Unidos. Aproximadamente $4{,}0 \times 10^{10}$ kg (40 milhões de toneladas) são produzidos anualmente naquele país. O ácido sulfúrico é empregado sob alguma forma em quase todos os processos de fabricação. Em conseqüencia, seu consumo é considerado uma medida de atividade industrial.

O ácido sulfúrico é classificado como um ácido forte, mas apenas o primeiro hidrogênio é completamente ionizado em solução aquosa. O segundo hidrogênio ioniza-se parcialmente.

$$H_2SO_4(aq) \longrightarrow H^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

$$HSO_4^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_a = 1{,}1 \times 10^{-2}$$

(a) (b) (c)

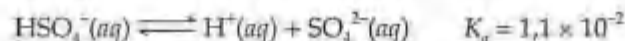
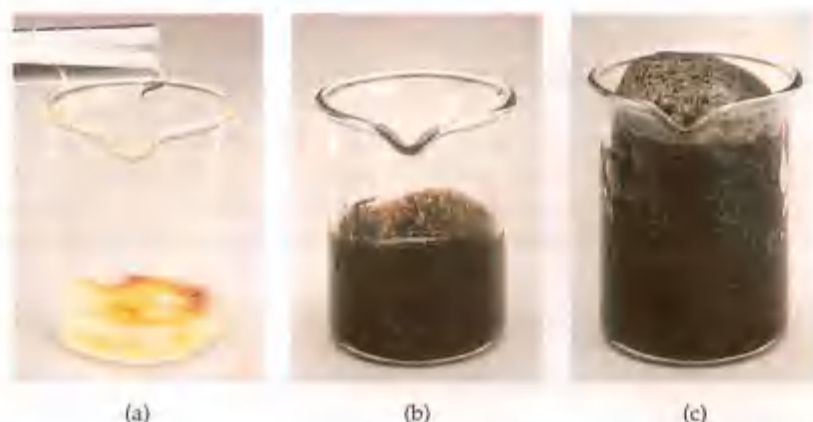
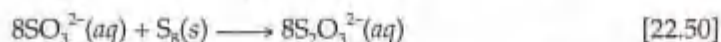



Figura 22.28 Reação entre sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e ácido sulfúrico concentrado. A sacarose é um carboidrato que contém dois átomos de H para cada átomo de O. O ácido sulfúrico, que é um excelente agente de desidratação, remove H_2O da sacarose para formar carbono, a massa negra remanescente ao final da reação.

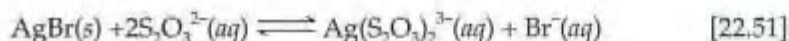
FILME
Desidratação do açúcar

Conseqüentemente, o ácido sulfúrico forma duas séries de compostos: os sulfatos e os bissulfatos (ou hidrogenossulfatos). Os sais de bissulfato são componentes comuns dos 'ácidos secos' usados para ajustar o pH de piscinas e aquecedores; são também componentes de muitos materiais de limpeza para vaso sanitário.

O íon tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) está relacionado com o íon sulfato e é formado ebulindo uma solução alcalina de SO_3^{2-} com enxofre elementar.

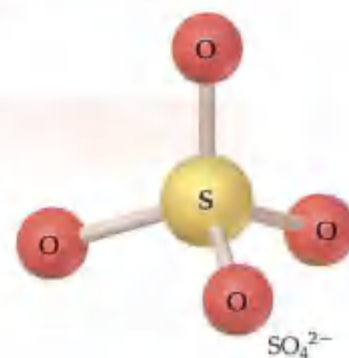
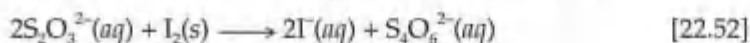
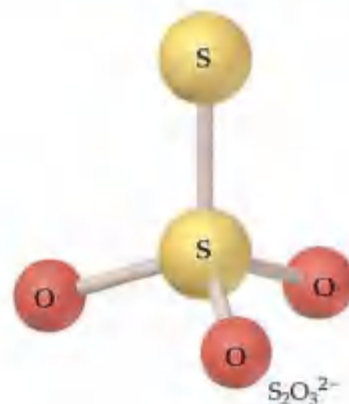
$$8SO_3^{2-}(aq) + S_8(s) \longrightarrow 8S_2O_3^{2-}(aq) \qquad [22.50]$$

O termo *tio* indica a substituição de oxigênio por enxofre. As estruturas dos íons sulfato e tiossulfato estão comparadas na Figura 22.29. Quando acidificado, o íon tiossulfato decompõe-se para formar enxofre e H_2SO_3.

O sal pentaidratado de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), conhecido como 'hipo', é usado em fotografias. O filme fotográfico consiste em uma suspensão de microcristais de AgBr em gelatina. Quando expostos à luz, parte de AgBr decompõe-se, formando grânulos muito pequenos de prata. Quando o filme é tratado com um agente redutor moderado (o 'revelador'), os íons Ag^+ em AgBr próximos aos grânulos são reduzidos, formando uma imagem de prata metálica preta. O filme é depois tratado com uma solução de tiossulfato de sódio para remover AgBr que não foi exposto. O íon tiossulfato reage com AgBr para formar um complexo de tiossulfato de prata solúvel.

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq) + Br^-(aq) \qquad [22.51]$$

Essa etapa do processo é chamada 'fixação'. O íon tiossulfato é também usado na análise quantitativa como um agente redutor do iodo:

$$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(s) \longrightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \qquad [22.52]$$

SO_4^{2-}

(a)

$S_2O_3^{2-}$

(b)

Figura 22.29 Comparação das estruturas de (a) íon de sulfato (SO_4^{2-}) e (b) íon de tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$).

22.7 Nitrogênio

O nitrogênio foi descoberto em 1772 pelo botânico escocês Daniel Rutherford. Ele descobriu que quando um rato era preso em uma jarra fechada, o animal consumia rapidamente o componente do ar que sustenta a vida (oxigênio) e morria. Quando o 'ar fixo' (CO_2) no recipiente era removido; sobrava um 'ar nocivo' que não sustentaria a combustão ou a vida. Esse gás é conhecido por nós como nitrogênio.

O nitrogênio constitui 78% em volume da atmosfera da Terra, onde ele está presente em moléculas de N_2. Apesar de o nitrogênio ser um elemento-chave para os seres vivos, os compostos de nitrogênio não são abundantes na crosta da Terra. O principal depósito natural de compostos de nitrogênio são os de KNO_3 (salitre) na Índia e $NaNO_3$ (salitre do Chile) no Chile e outras regiões desérticas da América do Sul.

Propriedades do nitrogênio

O nitrogênio é um gás incolor, inodoro e sem sabor composto de moléculas de N_2. Seu ponto de fusão é –210 °C, e seu ponto de ebulição normal é –196 °C.

A molécula de N_2 é muito pouco reativa por causa da forte ligação tripla entre os átomos de nitrogênio (a entalpia da ligação $N \equiv N$ é 941 kJ/mol, aproximadamente duas vezes aquela para a ligação em O_2; veja a Tabela 8.4). Quando as substâncias se queimam ao ar, normalmente reagem com O_2, mas não reagem com N_2. Entretanto, quando o magnésio se queima ao ar, ele também reage com N_2 para formar o nitrito de magnésio (Mg_3N_2). Uma reação similar ocorre com o lítio, formando Li_3N.

$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s) \quad [22.53]$$

O íon nitrito é uma base Brønsted–Lowry forte. Ele reage com água para formar amônia (NH_3), como na seguinte reação:

$$Mg_3N_2(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2NH_3(aq) + 3Mg(OH)_2(s) \quad [22.54]$$

A configuração eletrônica do átomo de nitrogênio é [He] $2s^2 2p^3$. O elemento exibe todos os estados de oxidação formais de +5 a –3, como mostrado na Tabela 22.5. Os estados de oxidação +5, 0 e –3 são os mais comumente encontrados e em geral os mais estáveis. Como o nitrogênio é mais eletronegativo do que todos os elementos, com exceção do flúor, do oxigênio e do cloro, ele exibe estados de oxidação positivo apenas na combinação com esses três elementos.

TABELA 22.5 Estados de oxidação do nitrogênio

Estado de oxidação	Exemplos
+5	N_2O_5, HNO_3, NO_3^-
+4	NO_2, N_2O_4
+3	HNO_2, NO_2^-, NF_3
+2	NO
+1	N_2O, $H_2N_2O_2$, $N_2O_2^{2-}$, HNF_2
0	N_2
–1	NH_2OH, NH_2F
–2	N_2F_4
–3	NH_3, NH_4^+, NH_2^-

A Figura 22.30 resume os potenciais-padrão de redução para a interconversão de várias espécies comuns de nitrogênio. Os potenciais no diagrama são grandes e positivos, o que indica que os óxidos de nitrogênio e os oxiânions mostrados são agentes oxidantes fortes.

Preparação e utilização do nitrogênio

O nitrogênio elementar é obtido em quantidades comerciais pela destilação fracionada de ar líquido. Aproximadamente $3{,}6 \times 10^{10}$ kg (36 milhões de toneladas) de N_2 são produzidos anualmente nos Estados Unidos.

Por causa de sua baixa reatividade, grandes quantidades de N_2 são usadas como coberta gasosa inerte para excluir O_2 durante o processamento e embalo de alimentos, a fabricação de produtos químicos, a fabricação de metais e a produção de dispositivos eletrônicos. N_2 líquido é empregado como um líquido refrigerante para refrigerar alimentos rapidamente.

O principal uso de N_2 é na fabricação de fertilizantes que contêm nitrogênio, que fornecem uma fonte de nitrogênio *fixado*. Abordamos anteriormente a fixação de nitrogênio no quadro "A química e a vida" da Seção 14.7 e na seção "A química no trabalho" da Seção 15.1. O ponto de partida na fixação de nitrogênio é a fabricação da amônia via processo de Haber. (Seção 15.1) A amônia pode, então, ser convertida em uma variedade de espécies simples contendo nitrogênio, como mostrado na Figura 22.31. Muitas dessas reações ao longo da cadeia de conversão são abordadas com mais detalhes adiante nesta seção.

$$NO_3^- \xrightarrow{+0{,}79\,V} NO_2 \xrightarrow{+1{,}12\,V} HNO_2 \xrightarrow{+1{,}00\,V} NO \xrightarrow{+1{,}59\,V} N_2O \xrightarrow{+1{,}77\,V} N_2 \xrightarrow{+0{,}27\,V} NH_4^+$$

$$NO_3^- \xrightarrow{+0{,}96\,V} NO \qquad NO_3^- \xrightarrow{+1{,}25\,V} N_2$$

Figura 22.30 Potenciais-padrão de redução em meio ácido para alguns compostos comuns contendo nitrogênio. A redução de NO_3^- a NO_2 em meio ácido, por exemplo, tem potencial-padrão de eletrodo de 0,79 V (o item mais à esquerda). Você deve ser capaz de balancear essa semi-reação usando as técnicas abordadas na Seção 20.2.

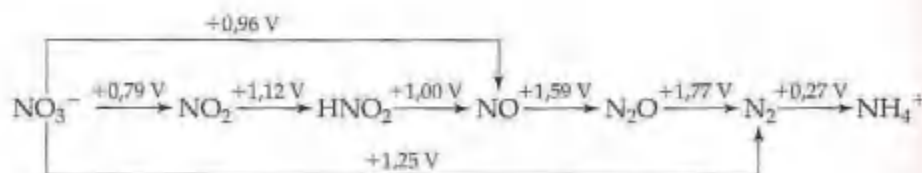
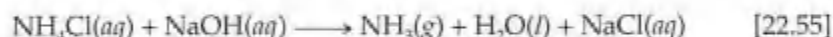



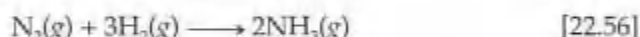
Figura 22.31 Seqüência de conversão de N_2 em compostos comuns de nitrogênio.

Compostos de nitrogênio com hidrogênio

A *amônia* é um dos mais importantes compostos de nitrogênio. Ela é um gás tóxico incolor que tem odor irritante característico. Como temos observado nas abordagens anteriores, a molécula de NH_3 é básica ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$). (Seção 16.7)

No laboratório NH_3 pode ser preparado pela ação de NaOH em um sal de amônio. O íon NH_4^+, que é o ácido conjugado de NH_3, transfere um próton para OH^-. NH_3 resultante é volátil e é expelido da solução por aquecimento brando.

$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l) + NaCl(aq) \quad [22.55]$$

A produção comercial de NH_3 é realizada pelo processo de Haber.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \quad [22.56]$$

Aproximadamente $1{,}6 \times 10^{10}$ kg (16 milhões de toneladas) de amônia é produzida anualmente nos Estados Unidos. Em torno de 75% é usado para fertilizantes.

A *hidrazina* (N_2H_4) exibe a mesma relação para a amônia que o peróxido de hidrogênio exibe em relação à água. Como mostrado na Figura 22.32, a molécula de hidrazina contém uma ligação simples N — N. A hidrazina é bastante tóxica. Ela pode ser preparada pela reação da amônia com o íon hipoclorito (OCl^-) em solução aquosa.

Figura 22.32 Estruturas da hidrazina (N_2H_4) e da metilidrazina (CH_3NHNH_2)

$$2NH_3(aq) + OCl^-(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l) \quad [22.57]$$

A reação é complexa, envolvendo vários intermediários, inclusive a cloroamina (NH_2Cl). O tóxico NH_2Cl borbulha da solução quando a amônia doméstica e o alvejante de cloro (o qual contém OCl^-) são misturados. Essa reação é uma das razões por que é citado freqüentemente nas advertências para não misturar alvejante e amônia doméstica.

A hidrazina pura é um líquido oleoso e incolor que explode com o aquecimento ao ar. Ela pode ser manuseada com segurança em solução aquosa, onde se comporta como uma base fraca ($K_b = 1{,}3 \times 10^{-6}$). O composto é um agente redutor forte e versátil. O principal uso da hidrazina e compostos semelhantes, como a metilidrazina (Figura 22.32), é em combustível de foguete.

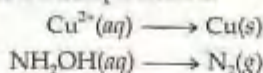
COMO FAZER 22.8

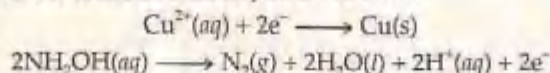
A hidroxilamina (NH_2OH) reduz o cobre(II) a metal livre em meio ácido. Escreva uma equação balanceada para a reação, supondo que N_2 seja um produto da oxidação.

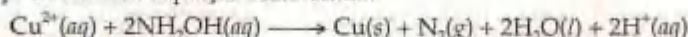
Solução

Análise e Planejamento: foi dito que a reação de NH_2OH com Cu^{2+} produz N_2 e Cu. Pede-se escrever uma equação balanceada para a reação. Como Cu e N variam os números de oxidação durante a reação, essa é uma reação redox que pode ser balanceada pelo método das semi-reações abordado na Seção 20.2.

Resolução: as semi-reações não-balanceadas e incompletas são:

$$Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s)$$
$$NH_2OH(aq) \longrightarrow N_2(g)$$

O balanceamento dessas equações como descrito na Seção 20.2 fornece:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$2NH_2OH(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

A adição dessas semi-reações fornece a equação balanceada:

$$Cu^{2+}(aq) + 2NH_2OH(aq) \longrightarrow Cu(s) + N_2(g) + 2H_2O(l) + 2H^+(aq)$$

PRATIQUE

(a) Nas usinas de energia, a hidrazina é usada para prevenir a corrosão de partes metálicas dos aquecedores de vapor por O_2 dissolvido na água. A hidrazina reage com O_2 na água para fornecer N_2 e H_2O. Escreva uma equação balanceada para essa reação. **(b)** A metilidrazina, $N_2H_3CH_3(l)$, é usada para oxidar o tetróxido de dinitrogênio, $N_2O_4(l)$, para impulsionar os foguetes de pilotagem do ônibus espacial. A reação dessas duas substâncias produz N_2, CO_2 e H_2O. Escreva uma equação balanceada para essa reação.

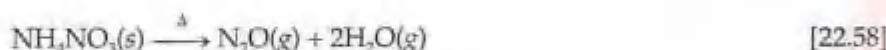
Respostas: **(a)** $N_2H_4(aq) + O_2(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$; **(b)** $5N_2O_4(l) + 4N_2H_3CH_3(l) \longrightarrow 9N_2(g) + 4CO_2(g) + 12H_2O(g)$

Óxidos e oxiácidos de nitrogênio

O nitrogênio forma três óxidos comuns: N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) e NO_2 (dióxido de nitrogênio). Ele também forma dois óxidos instáveis que não abordaremos, N_2O_3 (trióxido de dinitrogênio) e N_2O_5 (pentóxido de dinitrogênio).

FILME
Dióxido de nitrogênio e tetróxido de dinitrogênio

O *óxido nitroso* (N_2O) é também conhecido como gás hilariante, porque uma pessoa torna-se um pouco eufórica depois de inalar apenas uma pequena quantidade dele. Esse gás incolor foi a primeira substância usada como anestésico geral. Ele é usado como gás comprimido propelente em vários aerossóis e espumas, como no creme chantili. Pode ser preparado no laboratório por aquecimento cuidadoso de nitrato de amônio a aproximadamente 200 °C.

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2H_2O(g) \quad [22.58]$$

O *óxido nítrico* (NO) também é incolor, mas, diferentemente de N_2O, ele é levemente tóxico. Pode ser preparado no laboratório pela redução de ácido nítrico diluído, usando cobre ou ferro como agente redutor, como mostrado na Figura 22.33.

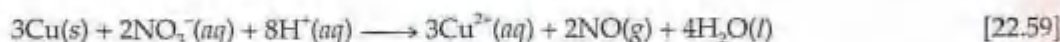
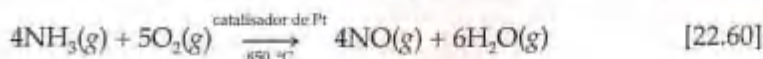
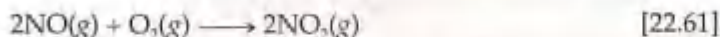
$$3Cu(s) + 2NO_3^-(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l) \quad [22.59]$$

Ele também é produzido pela reação direta de N_2 e O_2 a altas temperaturas. Essa reação é uma fonte significativa de poluentes do ar de óxidos de nitrogênio. (Seção 18.4) Entretanto, a combinação direta de N_2 e O_2 não é usada para produção comercial de NO porque o rendimento é baixo; a constante de equilíbrio K_{eq} a 2.400 K é apenas 0,05 (veja o quadro "A química no trabalho" da Seção 15.6).

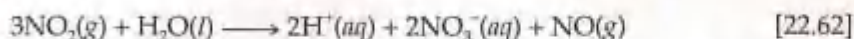
Figura 22.33 (a) O óxido nítrico (NO) pode ser preparado pela reação de cobre com 6 mol/L de ácido nítrico. Nessa foto uma jarra contendo 6 mol/L de HNO_3 foi colocada de cabeça para baixo sobre alguns pedaços de cobre. NO incolor, que é apenas levemente solúvel em água, é coletado na jarra. A cor azul da solução deve-se à presença de íons de Cu^{2+}. (b) O gás NO incolor, coletado como mostrado à esquerda. (c) Quando a tampa é removida da jarra de NO, ele reage com oxigênio do ar para formar NO_2 marrom-amarelado.

A rota comercial para NO (e, em conseqüência, para outros compostos de nitrogênio contendo oxigênio) é feita por oxidação catalítica de NH_3.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[850\ °C]{\text{catalisador de Pt}} 4NO(g) + 6H_2O(g) \quad [22.60]$$

Figura 22.34 O processo Ostwald para a conversão de NH_3 em HNO_3.

A conversão catalítica de NH_3 em NO é a primeira etapa em um processo de três etapas conhecido como **processo de Ostwald**, pelo qual NH_3 é convertido comercialmente em ácido nítrico (HNO_3) (Figura 22.34). O óxido nítrico reage rapidamente com O_2, formando NO_2 quando exposto ao ar (veja a Figura 22.33).

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad [22.61]$$

Quando dissolvido em água, NO_2 forma ácido nítrico.

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) + NO(g) \quad [22.62]$$

O nitrogênio é tanto oxidado quanto reduzido nessa reação, de forma que se desproporciona. O produto da redução, NO, pode ser convertido de volta em NO_2 pela exposição ao ar e, depois disso, dissolvido em água para preparar mais HNO_3.

Descobriu-se recentemente que NO é um importante neurotransmissor no corpo humano. Ele faz com que os músculos que revestem os vasos sangüíneos relaxem, permitindo assim fluxo maior de sangue.

O *dióxido de nitrogênio* (NO_2) é um gás marrom-amarelado (Figura 22.33). Como NO, ele é o constituinte principal da névoa. (Seção 18.4) Ele é tóxico e tem odor sufocante. Como abordado na introdução do Capítulo 15, NO_2 e N_2O_4 existem em equilíbrio (figuras 15.1 e 15.2):

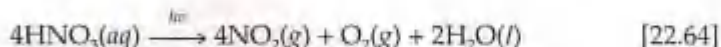
$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H^\circ = -58\ kJ \quad [22.63]$$

Os dois oxiácidos comuns de nitrogênio são os ácidos nítrico (HNO_3) e nitroso (HNO_2) (Figura 22.35). O *ácido nítrico* é um líquido corrosivo e incolor. As soluções de ácido nítrico geralmente tornam-se um pouco amarelas (Figura 22.36) como resultado de pequenas quantidades de NO_2 formado por decomposição fotoquímica:

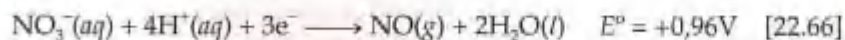
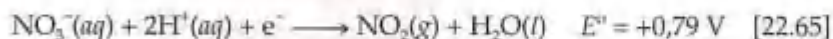
$$4HNO_3(aq) \xrightarrow{h\nu} 4NO_2(g) + O_2(g) + 2H_2O(l) \quad [22.64]$$

Ácido nítrico

Ácido nitroso

Figura 22.35 Estruturas de ácido nítrico e ácido nitroso.

O ácido nítrico é um ácido forte. Também é um agente oxidante forte, como os seguintes potenciais-padrão de redução indicam:

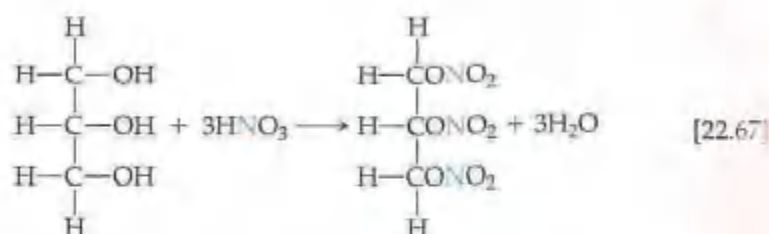
$$NO_3^-(aq) + 2H^+(aq) + e^- \longrightarrow NO_2(g) + H_2O(l) \quad E^\circ = +0{,}79\ V \quad [22.65]$$

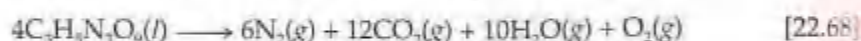
$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l) \quad E^\circ = +0{,}96V \quad [22.66]$$

O ácido nítrico concentrado atacará ou oxidará a maioria dos metais, exceto Au, Pt, Rh e Ir.

Cerca de 8×10^9 kg (8 milhões de toneladas) de ácido nítrico é produzido anualmente nos Estados Unidos. Seu maior uso é na fabricação de NH_4NO_3 para fertilizantes, que responde por aproximadamente 80% da quantidade produzida. HNO_3 também é usado na produção de plásticos, drogas e explosivos.

Entre os explosivos fabricados a partir do ácido nítrico estão a nitroglicerina, o trinitrotolueno (TNT) e a nitrocelulose. A reação de ácido nítrico com a glicerina para formar a nitroglicerina é mostrada na Equação 22.67.

Figura 22.36 A solução de ácido nítrico incolor (à esquerda) torna-se amarela ao ser exposta à luz solar (à direita).

$$\begin{array}{c}H\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H\end{array} + 3HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{c}H\\ |\\ H-CONO_2\\ |\\ H-CONO_2\\ |\\ H-CONO_2\\ |\\ H\end{array} + 3H_2O \qquad [22.67]$$

A seguinte reação ocorre quando a nitroglicerina explode:

$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6N_2(g) + 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + O_2(g) \qquad [22.68]$$

Todos os produtos dessa reação contêm ligações muito fortes. Como resultado, a reação é bastante exotérmica. Além disso, forma-se uma tremenda quantidade de produtos gasosos a partir de líquido. A repentina formação desses gases, com as respectivas expansões resultantes do calor gerado pela reação, produzem a explosão. (Veja o quadro "A química no trabalho" da Seção 8.8.)

O *ácido nitroso* (HNO_2) (Figura 22.35) é consideravelmente menos estável que HNO_3 e tende a desproporcionar em NO e HNO_3. Ele normalmente é preparado pela ação de um ácido forte, como H_2SO_4, em uma solução fria de sal nitrito, como $NaNO_2$. O ácido nitroso é um ácido fraco ($K_a = 4,5 \times 10^{-4}$).

A química e a vida Nitritos nos alimentos

Os sais de nitrito são usados como aditivo alimentar em carnes curadas, como bacon, cachorros-quentes e presunto. O íon nitrito tem duas funções como aditivo. Primeiro, ele retarda a deterioração inibindo o crescimento de bactérias, especialmente a *Clostridium botulinum*, que produz envenenamento alimentar potencialmente fatal conhecido como *botulismo*. Também preserva o sabor apetitoso e a cor avermelhada da carne. Debates sobre a continuidade do uso de nitritos em produtos de carnes curadas são levantados porque HNO_2 (formado quando NO_2^- reage com o ácido do estômago) pode reagir com aminoácidos para formar compostos conhecidos como *nitrosaminas* (Figura 22.37). Essas reações devem ocorrer no trato gastrointestinal e podem também ocorrer a altas temperaturas, como as que ocorrem durante a fritura. As nitrosaminas mostraram produzir câncer em animais de laboratório, fazendo com que o U.S. Food and Drug Administration reduzisse os limites de concentrações permissíveis de NO_2^- nos alimentos. Bioquímicos de alimentos têm explorado formas de preservação de alimentos que não contenham nitrito.

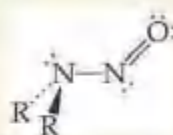



Figura 22.37 Estrutura geral de uma nitrosamina. O símbolo R representa um grupo orgânico, como o metil (CH_3) ou etil (C_2H_5). As nitrosaminas diferentes têm grupos R diferentes.

22.8 Outros elementos do grupo 5A: P, As, Sb e Bi

O nitrogênio é o mais importante dos elementos do grupo 5A. Dos outros elementos nesse grupo — fósforo, arsênio, antimônio e bismuto — o fósforo tem papel central em vários aspectos da bioquímica e da química ambiental. Nesta seção exploraremos a química desses outros elementos do grupo 5A, com ênfase na química do fósforo.

Características gerais dos elementos do grupo 5A

Os elementos do grupo 5A possuem configuração eletrônica mais externa ns^2np^3, onde n tem valores variando de 2 a 6. Uma configuração de gás nobre resulta da adição de três elétrons para formar o estado de oxidação –3. Entretanto, compostos iônicos contendo íons X^{3-} não são comuns, exceto para os sais dos metais mais ativos, como em Li_3N. Mais comumente, o elemento do grupo 5A adquire um octeto de elétrons por ligação covalente. O número de oxidação pode variar de –3 a +5, dependendo da natureza e do número de átomos para os quais o elemento do grupo 5A está ligado.

TABELA 22.6 Propriedades dos elementos do grupo 5A

Propriedade	N	P	As	Sb	Bi
Raio atômico (Å)	0,75	1,10	1,21	1,41	1,55
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1.402	1.012	947	834	703
Afinidade eletrônica (kJ/mol)	>0	–72	–78	–103	–91
Eletronegatividade	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Entalpia da ligação simples X — X (kJ/mol)*	163	200	150	120	–
Entalpia da ligação simples X ≡ X (kJ/mol)	941	490	380	295	192

* Valores apenas aproximados.

Por causa de sua baixa eletronegatividade, o fósforo é encontrado com mais freqüência em estados de oxidação positivos que o nitrogênio. Além disso, os compostos nos quais o fósforo tem estado de oxidação +5 não são fortemente oxidantes como os compostos correspondentes de nitrogênio. Contrariamente, os compostos nos quais o fósforo tem estado de oxidação –3 são agentes redutores muito mais fortes que os compostos de nitrogênio correspondentes.

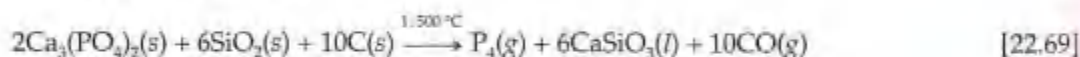
Algumas das propriedades importantes dos elementos do grupo 5A estão listadas na Tabela 22.6. O padrão geral que emerge desses dados é similar ao que temos visto antes com outros grupos: o tamanho e o caráter metálico aumentam à medida que o número atômico aumenta no grupo.

A variação nas propriedades entre os elementos do grupo 5A é mais impressionante que as vistas nos grupos 6A e 7A. O nitrogênio em um extremo existe como molécula diatômica gasosa; ele é claramente não-metálico de caráter. No outro extremo, o bismuto é uma substância branco-avermelhada parecendo metálico que tem a maioria das características de um metal.

Os valores listados para as entalpias de ligação X — X não são muito confiáveis porque é difícil obter tais dados a partir de experimentos termoquímicos. Entretanto, não existe dúvida sobre a tendência geral: um valor baixo para a ligação simples N — N, um aumento no fósforo, em seguida um gradual declínio para o arsênio e o antimônio. A partir de observações dos elementos na fase gasosa, é possível estimar as entalpias das ligações triplas X ≡ X, como listado na Tabela 22.6. Aqui vemos uma tendência diferente daquela para a ligação simples X — X. O nitrogênio forma uma ligação tripla muito mais forte que os outros elementos, existindo um declínio regular na entalpia da ligação tripla quando descemos no grupo. Esses dados nos ajudam a estimar por que o nitrogênio é o único no grupo 5A a existir como molécula diatômica em seu estado mais estável a 25 °C. Todos os outros elementos existem nas formas estruturais com ligações simples entre os átomos.

Ocorrência, isolamento e propriedades do fósforo

O fósforo ocorre sobretudo na forma de minerais de fosfato. A principal fonte de fósforo é a rocha de fosfato, que contém fosfato principalmente como $Ca_3(PO_4)_2$. O elemento é produzido comercialmente pela redução do fosfato de cálcio com carbono na presença de SiO_2:

$$2Ca_3(PO_4)_2(s) + 6SiO_2(s) + 10C(s) \xrightarrow{1.500\ °C} P_4(g) + 6CaSiO_3(l) + 10CO(g) \qquad [22.69]$$

O fósforo produzido dessa maneira é o alótropo conhecido como fósforo branco. Essa forma se destila a partir da mistura de reação à medida que a reação prossegue.

O fósforo branco consiste em tetraedros de P_4 (Figura 22.38). Os ângulos de ligação de 60° em P_4 são surpreendentemente pequenos para moléculas, de forma que existe muita tensão na ligação, o que é coerente com a alta reatividade do fósforo branco. Esse alótropo explode espontaneamente em chamas se exposto ao ar. Ele é um sólido branco parecido com cera que se funde a 44,2 °C e entra em ebulição a 280 °C. Quando aquecido na ausência de ar a aproximadamente 400 °C, é convertido no alótropo mais estável conhecido como fósforo vermelho. Essa forma não se incendeia em contato com o ar. Ela também é consideravelmente menos tóxica que a forma branca. Ambos os alótropos são mostrados na Figura 22.39. Indicaremos o fósforo elementar simplesmente como P(*s*).

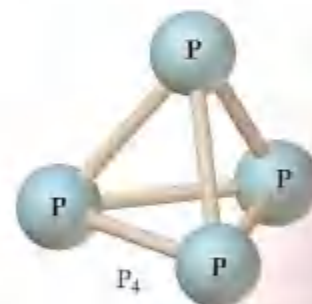



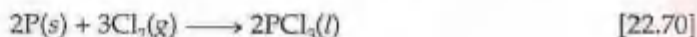
Figura 22.38 Estrutura tetraédrica da molécula de P_4 de fósforo branco.

Figura 22.39 Os alótropos branco e vermelho do fósforo. O fósforo branco é muito reativo e é normalmente armazenado sob água para protegê-lo do oxigênio. O fósforo vermelho é bem menos reativo que o fósforo branco, e não é necessário armazená-lo sob água.

Haletos de fósforo

O fósforo forma uma grande variedade de compostos com os halogênios, os mais importante dos quais são os trialetos e penta-haletos. O tricloreto de fósforo (PCl_3) é comercialmente o mais significativo desses compostos, sendo usado para preparar grande variedade de produtos, incluindo sabões, detergentes, plásticos e inseticidas.

Cloretos, brometos e iodetos de fósforo podem ser preparados pela oxidação direta de fósforo elementar com halogênio elementar. PCl_3, por exemplo, que é um líquido à temperatura ambiente, é preparado ao se passar um fluxo de gás cloro seco sobre o fósforo branco ou vermelho.

$$2P(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_3(l) \qquad [22.70]$$

Se um excesso de gás cloro estiver presente, estabelece-se um equilíbrio entre PCl_3 e PCl_5.

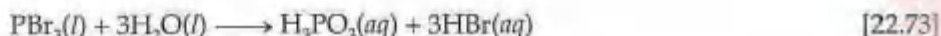
$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g) \qquad [22.71]$$

Como F_2 é um agente oxidante tão forte, a reação direta do fósforo com F_2 normalmente produz PF_5, no qual o fósforo está em seu estado de oxidação mais positivo.

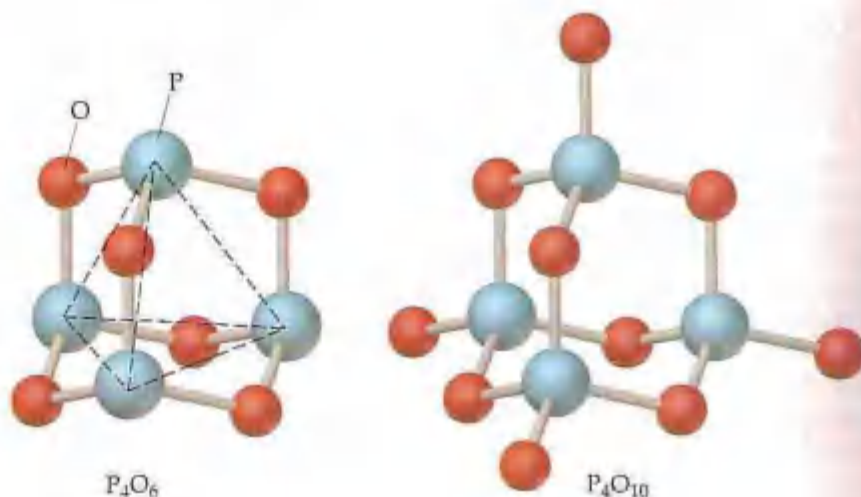
$$2P(s) + 5F_2(g) \longrightarrow 2PF_5(g) \qquad [22.72]$$

Os haletos de fósforo hidrolizam-se em contato com a água. As reações ocorrem rapidamente; a maioria dos haletos de fósforo exalam vapores no ar como resultado da reação com o vapor de água. Na presença de excesso de água os produtos são os oxiácidos de fósforo correspondentes e o haleto de fósforo.

$$PBr_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3HBr(aq) \qquad [22.73]$$

$$PCl_5(l) + 4H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + 5HCl(aq) \qquad [22.74]$$

Compostos oxi de fósforo

Provavelmente os compostos de fósforo mais significativos são aqueles nos quais o elemento está combinado de alguma forma com o oxigênio. O óxido de fósforo(III) (P_4O_6) é obtido ao se deixar o fósforo branco oxidar em um suprimento limitado de oxigênio. Quando a oxidação ocorre na presença de excesso de oxigênio, forma-se óxido de fósforo(V) (P_4O_{10}). Esse composto é também rapidamente formado pela oxidação de P_4O_6. Esses dois óxidos representam os dois estados de oxidação mais comuns para o fósforo, +3 e +5. A relação estrutural entre P_4O_6 e P_4O_{10} é mostrada na Figura 22.40. Observe a semelhança que essas moléculas têm com a molécula de P_4, mostrada na Figura 22.38; todas as três têm um cerne de P_4.

Figura 22.40 Estruturas de P_4O_6 e P_4O_{10}.

COMO FAZER 22.9

Os produtos químicos reativos na ponta de um fósforo que 'risca em qualquer lugar' geralmente são P_4S_3 e um agente oxidante como $KClO_3$. Quando o fósforo é riscado em uma superfície áspera, o calor gerado pelo atrito incendeia P_4S_3 e o agente oxidante produz combustão rápida. Os produtos da combustão de P_4S_3 são P_4O_{10} e SO_2. Calcule a variação de entalpia-padrão para a combustão de P_4S_3 no ar, dadas as seguintes entalpias-padrão de formação: P_4S_3 (–154,4 kJ/mol); P_4O_{10} (–2.940 kJ/mol); SO_2 (–296,9 kJ/mol).

Solução

Análise: dados os reagentes (P_4S_3 e O_2 do ar) e os produtos (P_4O_{10} e SO_2) para uma reação, com suas entalpias-padrão de formação, pede-se calcular a variação de entalpia-padrão para a reação.

Planejamento: primeiro precisamos de uma equação química balanceada para a reação. A variação de entalpia para a reação é igual às entalpias-padrão de formação dos produtos menos as dos reagentes (Equação 5.28, Seção 5.7). Precisamos também recordar que a entalpia-padrão de formação de qualquer elemento em seu estado-padrão é zero. Assim, $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$.

Resolução: a equação química para a combustão é:

$$P_4S_3(s) + 8O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) + 3SO_2(g)$$

Assim, podemos escrever:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(P_4O_{10}) + 3\Delta H_f^\circ(SO_2) - \Delta H_f^\circ(P_4S_3) - 8\Delta H_f^\circ(O_2)\\ &= -2.940\ \text{kJ} + 3(-296{,}9)\ \text{kJ} - (-154{,}4\ \text{kJ}) - 8(0)\\ &= -3.676\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Comentário: a reação é fortemente exotérmica, tornando evidente por que P_4S_3 é usado na ponta do fósforo.

PRATIQUE

Escreva a equação balanceada para a reação de P_4O_{10} com água e calcule ΔH° para essa reação usando os dados do Apêndice C.

Resposta: $P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(aq)$; –498,0 kJ.

O óxido de fósforo(V) é o anidrido do ácido fosfórico (H_3PO_4), um ácido triprótico fraco. Na realidade, P_4O_{10} tem afinidade muito alta por água e, em decorrência, é usado como agente dessecante. O óxido de fósforo(III) é o anidrido do ácido fosforoso (H_3PO_3), um ácido diprótico fraco. As estruturas de H_3PO_4 e H_3PO_3 são mostradas na Figura 22.41. O átomo de hidrogênio ligado diretamente ao átomo de fósforo em H_3PO_3 não é ácido porque a ligação P—H é praticamente apolar.

Uma característica dos ácidos fosfórico e fosforoso é a tendência em sofrer reações de condensação quando aquecidos. Uma *reação de condensação* é aquela na qual duas ou mais moléculas combinam-se para formar uma molécula maior eliminando uma molécula pequena, como H_2O. (Seção 12.2) A reação na qual duas moléculas de H_3PO_4 unem-se por eliminação de uma molécula de H_2O para formar $H_4P_2O_7$ está representada na Equação 22.75.

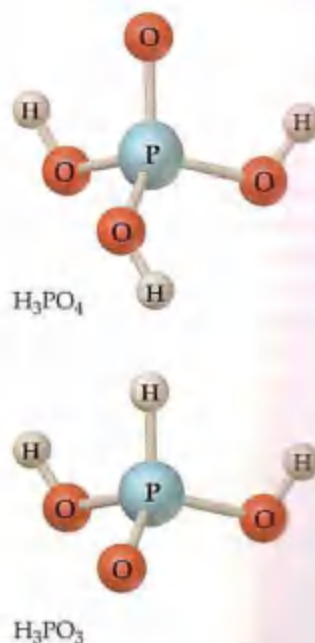
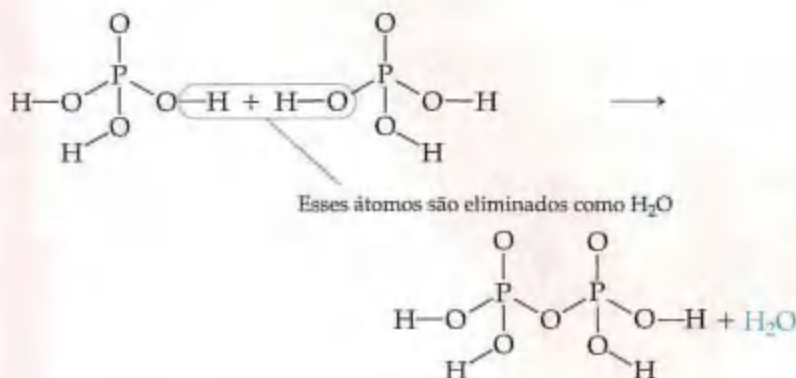
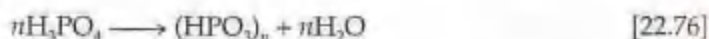



Figura 22.41 Estruturas de H_3PO_4 e de H_3PO_3.

$$\text{H–O–P(=O)(OH)–O}\boxed{\text{H + H–O}}\text{–P(=O)(OH)–O–H} \longrightarrow \text{H–O–P(=O)(OH)–O–P(=O)(OH)–O–H} + H_2O \qquad [22.75]$$

Esses átomos são eliminados como H_2O

A condensação adicional produz fosfatos com uma fórmula mínima HPO_3.

$$nH_3PO_4 \longrightarrow (HPO_3)_n + nH_2O \quad [22.76]$$

Dois fosfatos com essa fórmula mínima, um cíclico e o outro polimérico, são mostrados na Figura 22.42. Os três ácidos H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ e $(HPO_3)_n$ possuem fósforo no estado de oxidação +5, e todos são, portanto, chamados de ácido fosfórico. Para diferenciá-los, são usados os prefixos *orto-*, *piro-* e *meta-*: H_3PO_4 é o ácido ortofosfórico, $H_4P_2O_7$ é o ácido pirofosfórico e $(HPO_3)_n$ é o ácido metafosfórico.

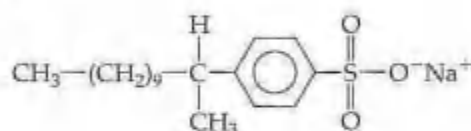
O ácido fosfórico e seus sais são mais utilizados como detergentes e fertilizantes. Os fosfatos nos detergentes estão geralmente na forma de trifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$). Uma formulação típica contém 47% de fosfato, 16% de alvejantes, perfumes e abrasivos e 37% de tensoativo alquilsufonato linear (ASL) (mostrado como segue):

$$CH_3-(CH_2)_9-CH(CH_3)-C_6H_4-SO_2-O^-Na^+$$

$(HPO_3)_3$
Ácido trimetafosfórico

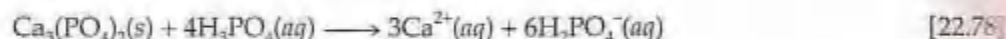
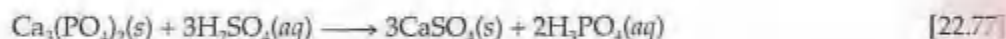
Unidade repetitiva da qual a fórmula mínima é obtida

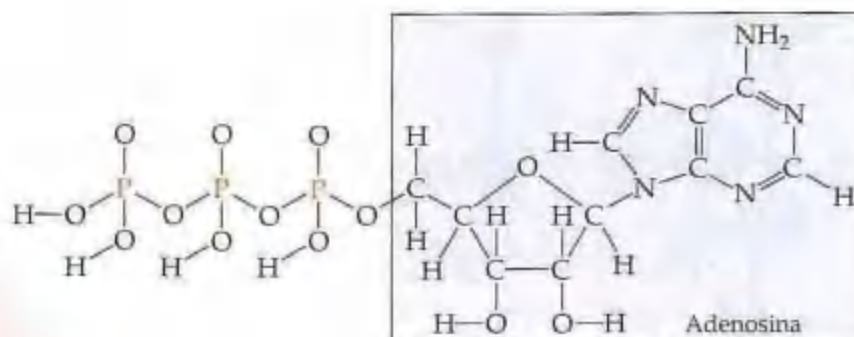
$(HPO_3)_n$
Ácido polimetafosfórico

Figura 22.42 Estruturas de ácido trimetafosfórico e de ácido polimetafosfórico.

(Temos usado a notação para o anel de benzeno como descrito na Seção 8.6.) Os íons fosfato formam ligações com íons de metal que contribuem para a dureza da água. Isso impede que os íons interfiram com a ação dos tensoativos. O fosfato mantém também o pH acima de 7 e evita, dessa forma, que as moléculas dos tensoativos sejam protonadas (ganhem íon H^+).

A maior parte das rochas fosfáticas retiradas de minas é convertida em fertilizantes. $Ca_3(PO_4)_2$ na rocha fosfática é insolúvel ($K_{ps} = 2{,}0 \times 10^{-29}$). É convertido em uma forma solúvel para uso em fertilizantes pelo tratamento da rocha fosfática com ácido sulfúrico e fosfórico.

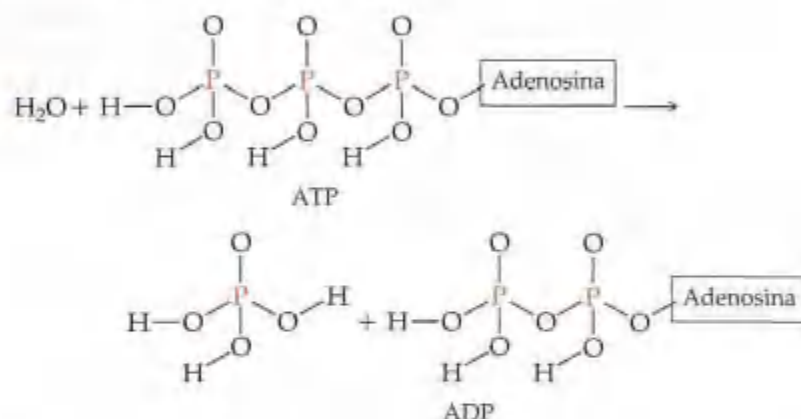
$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow 3CaSO_4(s) + 2H_3PO_4(aq) \quad [22.77]$$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4H_3PO_4(aq) \longrightarrow 3Ca^{2+}(aq) + 6H_2PO_4^-(aq) \quad [22.78]$$

A mistura formada quando a rocha fosfática moída é tratada com ácido sulfúrico e, a seguir, seca e pulverizada é conhecida como superfosfato. $CaSO_4$ formado nesse processo é de pouco uso no solo exceto quando existe deficiências de cálcio e de enxofre. Ela também dilui o fósforo, que é um nutriente de interesse. Se a rocha fosfática é tratada com ácido fosfórico, o produto não contém $CaSO_4$ e tem alta porcentagem de fósforo. Esse produto é conhecido como superfosfato triplo. Apesar de a solubilidade de $Ca(H_2PO_4)_2$ permitir que ele seja assimilado pelos vegetais, também permite que ele seja carregado do solo e para dentro dos organismos pela água, assim contribuindo para a poluição da água (Seção 18.6)

Os compostos de fósforo são importantes nos sistemas biológicos. O elemento ocorre nos grupos fosfato em RNA e DNA, as moléculas responsáveis pelo controle da biossíntese de proteínas e transmissão de informações genéticas. (Seção 25.11) Ele também ocorre na adenosina trifosfato (ATP), que armazena energia dentro das células biológicas.

Adenosina

A ligação P — O — P no final do grupo fosfato é quebrada pela hidrólise com água, formando a adenosina difosfato (ADP). Essa reação libera 33 kJ de energia.

$$H_2O + \underset{\text{ATP}}{H{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O{-}H}{|}}{P}}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O{-}H}{|}}{P}}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O{-}H}{|}}{P}}{-}O{-}\boxed{\text{Adenosina}}} \longrightarrow \qquad [22.79]$$

$$H{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O{-}H}{|}}{P}}{-}O{-}H + \underset{\text{ADP}}{H{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O{-}H}{|}}{P}}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O{-}H}{|}}{P}}{-}O{-}\boxed{\text{Adenosina}}}$$

Essa energia é usada para realizar o trabalho mecânico na contração muscular e em muitas outras reações bioquímicas (Figura 19.19).

A química e a vida Arsênio na água potável

Em 2001 a Agência de Proteção Ambiental (EPA) emitiu uma norma que reduzia o padrão para o arsênio em fornecimentos de água públicos de 50 ppb (equivalente a 50 $\mu g/L$) para 10 ppb, efetiva até 2006. A maioria das regiões dos Estados Unidos tende a ter lençóis de água com níveis de arsênio baixos ou moderados (2–10 ppb) (Figura 22.43). A região oeste tende a ter níveis mais altos, vindo principalmente de fontes geológicas naturais na área.

Na água, as formas mais comuns de arsênio são o íon de arseniato e seus ânions de hidrogênio protonatado (AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$ e $H_2AsO_4^-$) e o íon de arseniato e suas formas protonadas (AsO_3^{3-}, $HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$ e H_3AsO_3). Essas espécies são chamadas coletivamente pelo número de oxidação do arsênio como arsênio(V) e arsênio(III), respectivamente. O arsênio(V) é mais predominante em águas de superfícies ricas em oxigênio (aeróbicas), enquanto o arsênio(III) é mais provável de ocorrer em lençóis de água pobres em oxigênio (anaeróbicas). Na faixa de pH de 4 a 10, o arsênio(V) está presente sobretudo como $HAsO_4^{2-}$ e $H_2AsO_4^-$, e o arsênio(III) está presente principalmente como ácido neutro, H_3AsO_3.

Um dos desafios na determinação dos efeitos para a saúde do arsênio em águas potáveis é a diferente química do arsênio(V) e do arsênio(III), bem como as diferentes concentrações necessárias para respostas fisiológicas em diferentes indivíduos. Estudos estatísticos correlacionando níveis de arsênio com a ocorrência de doenças, no entanto, indicam alto risco de câncer de pulmão e bexiga, que está crescendo mesmo com baixos níveis de arsênio. Um relatório de 2001 do National Research Council sugere, por exemplo, que as pessoas que consomem água com 3 ppb de arsênio diariamente têm risco de cerca de 1 em mil de desenvolver essas formas de câncer durante suas vidas. A 10 ppb, o risco é aproximadamente de 3 em mil.

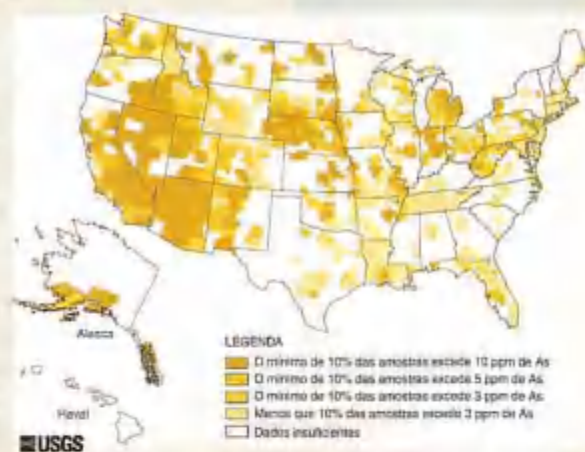



Figura 22.43 Os municípios norte-americanos nos quais pelo menos 10% das amostras de lençóis de água excedem 100 ppm de As são indicados pela cor mais escura na escala. Ao passo que a cor da escala se torna mais clara, a escala vai de 10 para 5 ppm, e de 5 para 3.

As tecnologias atuais para a remoção de arsênio desempenham mais efetivamente quando tratam o arsênio na forma de arsênio(V), desse modo as estratégias de tratamento de água requerem pré-oxidação da água potável. Uma vez na forma de arsênio(V), há um número de possíveis estratégias para a remoção. Por exemplo, $Fe_2(SO_4)_3$ poderia ser adicionado para precipitar $FeAsO_4$, que é removido por filtração. Pequenos serviços de utilidade pública em áreas onde o arsênio está presente naturalmente em lençóis de água temem que os custos de redução de arsênio mesmo para o nível de 10 ppb os force a sair do negócio, deixando residências dependentes de água de poços não-tratada.

22.9 Carbono

O carbono constitui apenas 0,027% da crosta da Terra, portanto não é um elemento abundante. Apesar de parte do carbono se apresentar na forma elementar como grafite ou diamante, a maioria é encontrada na forma combinada. Mais da metade ocorre em compostos carbonatos, como $CaCO_3$. O carbono é também encontrado no carvão, no petróleo e no gás natural. A importância do elemento origina-se em grande parte de sua presença em todos os seres vivos: a vida como conhecemos é baseada nos compostos de carbono. Nesta seção daremos uma breve olhada no carbono e em seus muitos compostos inorgânicos. Abordaremos a química orgânica no Capítulo 25.

Formas elementares do carbono

O carbono existe em três formas cristalinas: grafite, diamante e fulerenos. ∞ (Seção 11.8) A *grafite* é um sólido macio, preto e escorregadio que tem brilho metálico e conduz eletricidade. Ela consiste em folhas paralelas de átomos de carbono mantidos unidos pelas forças de London (Figura 11.41(b)).

Figura 22.44 A grafite e um diamante sintético preparado a partir da grafite. Geralmente os diamantes sintéticos possuem tamanhos menores e cores menos brilhantes que os diamantes naturais, e por isso não são usados em jóias.

O *diamante* é um sólido duro e transparente no qual os átomos de carbono formam uma rede cristalina (Figura 11.41(a)). O diamante é mais denso que a grafite ($d = 2,25$ g/cm^3 para a grafite; $d = 3,51$ g/cm^3 para o diamante). A pressões e temperaturas muito altas (da ordem de 100 mil atm a 3.000 °C), a grafite converte-se no diamante (Figura 22.44). Cerca de 3×10^4 kg de diamantes de grau industrial são sintetizados a cada ano, principalmente para uso em ferramentas de corte, para amolar e para polimento.

Os fulerenos são as formas moleculares de carbono descobertas em meados da década de 1980 (veja o quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 11.8). Os fulerenos consistem em moléculas individuais como C_{60} e C_{70}. As moléculas de C_{60} lembram as bolas de futebol (Figura 11.43). As propriedades químicas dessas substâncias atualmente são exploradas por diversos grupos de pesquisa.

O carbono existe também em três formas microcristalinas e amorfas comuns de grafite. O **carbono preto** é formado quando os hidrocarbonetos como o metano são aquecidos com fornecimento muito limitado de oxigênio.

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2H_2O(g) \qquad [22.80]$$

Ele é usado como pigmento em tintas pretas; grandes quantidades são também usadas na fabricação de pneus automotivos. O **carvão vegetal** é formado quando a madeira é aquecida fortemente na ausência de ar. O carvão vegetal tem estrutura muito aberta, fornecendo-lhe enorme área superficial por unidade de massa. O carvão vegetal ativado, uma forma pulverizada cuja superfície é limpa pelo aquecimento com vapor, é muito utilizado para absorver moléculas. É usado em filtros para remover odores desagradáveis do ar e impurezas coloridas ou de sabor ruim da água. O **coque** é uma forma impura de carbono formada quando o carvão é bastante aquecido na ausência de ar. Ele é muito utilizado como agente redutor nas operações metalúrgicas. ∞ (Seção 23.2)

Óxidos de carbono

O carbono forma dois óxidos principais: o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2). O *monóxido de carbono* é formado ao se queimarem carbono ou hidrocarbonetos com fornecimento limitado de oxigênio.

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) \qquad [22.81]$$

Ele é um gás incolor, inodoro e insípido (pf = –199 °C; pe = –192 °C). Ele é tóxico porque pode se ligar à hemoglobina e assim interferir com o transporte de oxigênio. ∞ (Seção 18.4) O baixo nível de envenenamento provoca dor de cabeça e tonteira; o alto nível pode causar a morte. O monóxido de carbono é produzido por motores de automóvel e é o principal componente dos poluentes do ar.

O monóxido de carbono é singular visto que tem um par de elétrons livres no carbono: :C ≡ O:. É também isoeletrônico de N_2, logo você poderia imaginar que CO fosse igualmente não-reativo. Além disso, ambas as substâncias têm altas energias de ligação (1.072 kJ/mol para C ≡ O e 941 kJ/mol para N ≡ N). Entretanto, por causa da carga nuclear mais baixa no carbono (comparada com N ou O), o par de elétrons livres dele não é mantido tão fortemente como o de N ou o de O. Conseqüentemente, CO é mais capaz de funcionar como um doador de par de elé-

A química no trabalho Fibras de carbono e compósitos

As propriedades da grafite são anisotrópicas, isto é, elas variam em diferentes direções e sentidos ao longo do sólido. Ao longo dos planos do carbono, a grafite possui grande força por causa do número e da força das ligações carbono—carbono ao longo dessas direções. Entretanto, as ligações entre os planos são relativamente fracas, fazendo com que a grafite seja fraca naquele sentido.

As fibras de grafite podem ser preparadas de forma que os planos do carbono sejam alinhados em extensões variadas paralelas ao eixo da fibra. Essas fibras são também leves (densidade de aproximadamente 2 g/cm^3) e quimicamente não muito reativas. As fibras orientadas são feitas primeiro por pirólise vagarosa (decomposição pela ação do calor) de fibras orgânicas de aproximadamente 150 °C a 300 °C. Essas fibras são, então, aquecidas a aproximadamente 2.500 °C para que se tornem grafite (conversão de carbono amorfo em grafite). O estiramento da fibra durante a pirólise auxilia na orientação dos planos de grafite paralelos ao eixo da fibra. Mais fibras de carbono amorfo são formadas por pirólise de fibras orgânicas a baixas temperaturas (1.200°C a 1.400°C). Esses materiais amorfos, normalmente chamados *fibras de carbono*, são o tipo mais comumente usado em materiais comerciais.

Os materiais compósitos que se aproveitam da força, estabilidade e baixa densidade das fibras de carbono são muito usados. Os compósitos são combinações de dois ou mais materiais. Esses materiais estão presentes como fases separadas e são combinados para formar estruturas que aproveitam algumas propriedades desejáveis de cada componente. Em compósitos de carbono, as fibras de grafite são freqüentemente compostas em um tecido incrustado em uma matriz que os une em uma estrutura sólida. As fibras transmitem peso igualmente por toda a matriz. O compósito terminado torna-se, assim, mais forte que quaisquer de seus componentes.

Sistemas epóxi são matrizes úteis por causa de sua excelente aderência. São usados amplamente em um número de aplicações, inclusive equipamentos esportivos de grafite de alto desempenho, como raquetes de tênis, tacos de golfe, e, mais recentemente, em estruturas de bicicletas (Figura 22.45). Os sistemas epóxi podem ser usados apenas quando a temperatura permanece abaixo de 150 °C. Resinas mais resistentes ao calor são necessárias para muitas aplicações aeroespaciais, onde compósitos de carbono encontram ampla utilidade.

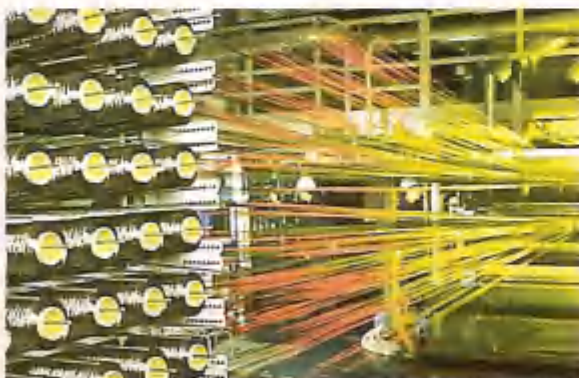



Figura 22.45 Os compósitos de carbono são extensivamente usados em aplicações aeroespaciais e automotivas, e em itens esportivos. Essa bicicross de alto desempenho (e alto preço!) tem estrutura de compósito de fibra de carbono, que a faz ser leve e a ajuda na absorção de impactos.

trons (base de Lewis) que N_2. Ele forma uma grande variedade de compostos covalentes, conhecidos como carbonilas metálicas, como os metais de transição. $Ni(CO)_4$, por exemplo, é um composto sólido volátil tóxico que é formado simplesmente pelo aquecimento de níquel metálico na presença de CO. A formação de carbonilas metálicas é a primeira etapa na catálise com metais de transição de uma variedade de reações de CO.

O monóxido de carbono tem vários usos comerciais. Como ele se queima rapidamente, formando CO_2, é empregado como combustível.

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566 \text{ kJ} \qquad [22.82]$$

Ele é também um importante agente redutor, bastante utilizado nas operações metalúrgicas para reduzir óxidos metálicos, como os óxidos de ferro em altos-fornos.

$$Fe_3O_4(s) + 4CO(g) \longrightarrow 3Fe(s) + 4CO_2(g) \qquad [22.83]$$

Essa reação é abordada com mais detalhes na Seção 23.2. O monóxido de carbono é também usado na preparação de vários compostos orgânicos. Na Seção 22.2 vimos que ele pode ser combinado cataliticamente com H_2 para a fabricação do metanol (CH_3OH) (Equação 22.14).

O *dióxido de carbono* é produzido quando substâncias que contêm carbono são queimadas com excesso de oxigênio.

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad [22.84]$$

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g) \qquad [22.85]$$

Ele também é produzido quando muitos carbonatos são aquecidos.

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad [22.86]$$

Grandes quantidades também são obtidas como produto paralelo da fermentação de açúcar durante a produção de etanol.

$$\underset{\text{Glicose}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \xrightarrow{\text{fermento}} \underset{\text{Etanol}}{2C_2H_5OH(aq)} + 2CO_2(g) \qquad [22.87]$$

Figura 22.46 $CaCO_3$ reage com uma solução de ácido clorídrico para produzir gás CO_2, visto aqui como as bolhas na proveta.

No laboratório, CO_2 geralmente é produzido pela ação de ácidos nos carbonatos, como mostrado na Figura 22.46:

$$CO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \qquad [22.88]$$

O dióxido de carbono é um gás incolor e inodoro. É o componente minoritário da atmosfera terrestre, mas o principal contribuinte do chamado efeito estufa. (Seção 18.4) Apesar de não ser tóxico, altas concentrações aumentam a velocidade de respiração e podem causar sufocamento. Ele é facilmente liqüefeito por compressão. Entretanto, quando resfriado à pressão atmosférica, ele condensa-se como um sólido em vez de como líquido. O sólido sublima-se a −78 °C. Essa propriedade faz com que CO_2 sólido seja valioso como refrigerante que está sempre livre da forma líquida. CO_2 sólido é conhecido como Gelo Seco™. Aproximadamente metade de CO_2 consumido anualmente é usado para refrigeração. O outro uso importante é na produção de bebidas carbonatadas. Grandes quantidades também são usadas na fabricação de *soda* ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) e *bicarbonato de sódio* ou *soda de cozimento* ($NaHCO_3$). O bicarbonato de sódio é chamado, assim, por causa da seguinte reação que ocorre no cozimento:

$$NaHCO_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \qquad [22.89]$$

$H^+(aq)$ é fornecido pelo vinagre, pelo leite azedo ou pela hidrólise de determinados sais. As bolhas de CO_2 que se formam são aprisionadas na massa, fazendo com que ela cresça. A soda é usada para precipitar os íons metálicos que interferem com a ação de limpeza do sabão.

Ácido carbônico e carbonatos

O dióxido de carbono é moderadamente solúvel em H_2O na pressão atmosférica. As soluções resultantes são moderadamente ácidas devido à formação do ácido carbônico (H_2CO_3).

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \qquad [22.90]$$

O ácido carbônico é um ácido diprótico fraco. Seu caráter ácido faz com que as bebidas carbonatadas tenham sabor distinto levemente ácido.

Apesar de o ácido carbônico não poder ser isolado como composto puro, os hidrogenocarbonatos (bicarbonatos) e os carbonatos podem ser obtidos pela neutralização de soluções de ácido carbônico. A neutralização parcial produz HCO_3^-, e a neutralização completa fornece CO_3^{2-}.

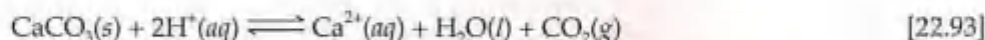
O íon HCO_3^- é uma base mais forte que ácido ($K_b = 2,3 \times 10^{-8}$; $K_a = 5,6 \times 10^{-11}$). Conseqüentemente, as soluções aquosas de HCO_3^- são fracamente alcalinas.

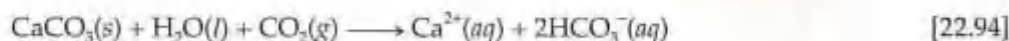
$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq) \quad [22.91]$$

O íon carbonato é bem mais básico ($K_b = 1,8 \times 10^{-4}$).

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \quad [22.92]$$

Os minerais que contêm o íon carbonato são abundantes. Os principais minerais são a calcita ($CaCO_3$), a magnesita ($MgCO_3$), a dolomita [$MgCa(CO_3)_2$] e a siderita ($FeCO_3$). A calcita é o principal mineral na rocha calcária, grandes depósitos dos quais ocorrem em muitas partes do mundo. Ela é também a principal constituinte do mármore, do giz, das pérolas, dos recifes de corais e das conchas de animais marinhos como as conchas de mariscos e ostras. Apesar de $CaCO_3$ ter baixa solubilidade em água pura, ele se dissolve facilmente em soluções ácidas com liberação de CO_2.

$$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad [22.93]$$

Uma vez que a água que contém CO_2 é levemente ácida (Equação 22.90), $CaCO_3$ dissolve-se lentamente nesse meio:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \quad [22.94]$$

Essa reação ocorre quando as águas superficiais movem-se para o subsolo por depósitos de calcário. É a principal maneira de Ca^{2+} entrar no subsolo, produzindo 'água dura'. (Seção 18.6) Se o depósito de calcário for fundo o suficiente no subsolo, a dissolução do calcário produz uma caverna. Duas cavernas calcárias bem conhecidas são a Caverna Mammoth no Kentucky e as Cavernas Carlsbad no Novo México (Figura 22.47).

Uma das mais importantes reações de $CaCO_3$ é sua decomposição em CaO e CO_2 a temperaturas elevadas, apresentada anteriormente na Equação 22.86. Aproximadamente $2,0 \times 10^{10}$ kg (20 milhões de toneladas) de óxido de cálcio, conhecida como cal ou cal viva, é produzida nos Estados Unidos anualmente. Como o óxido de cálcio reage com a água para formar $Ca(OH)_2$, ele é uma importante base comercial. É também importante na fabricação de argamassa, que é uma mistura de areia, água e CaO usada na construção para unir tijolos, blocos e pedras. O óxido de cálcio reage com água e CO_2 para formar $CaCO_3$, que une a areia na argamassa.

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca2^+(aq) + 2OH^-(aq) \quad [22.95]$$

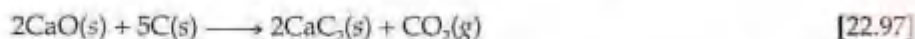
$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad [22.96]$$

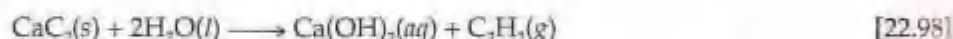
Carbetos

Os compostos binários de carbono com metais, metalóides e determinados não-metais são chamados **carbetos**. Existem três tipos: iônico, intersticial e covalente. Os carbetos iônicos são formados pelos metais mais ativos. Os carbetos iônicos mais comuns contêm o íon *acetileto* (C_2^{2-}). Esse íon é isoeletrônico de N_2, cuja estrutura de Le-

Figura 22.47 Cavernas Carlsbad, no Novo México.

wis, $[:C \equiv C:]^{2-}$, tem uma ligação tripla carbono–carbono. O carbeto iônico mais importante é o carbeto de cálcio (CaC_2), produzido pela redução do CaO com carbono a altas temperaturas:

$$2CaO(s) + 5C(s) \longrightarrow 2CaC_2(s) + CO_2(g) \quad [22.97]$$

O íon carbeto é uma base muito forte que reage com água para formar acetileno ($H—C \equiv C—H$), como na seguinte reação:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g) \quad [22.98]$$

O carbeto de cálcio é, por isso, uma fonte sólida conveniente de acetileno, usado na solda (Figura 22.17).

Os carbetos intersticiais são formados por muitos metais de transição. Os átomos de carbono ocupam espaços vazios (interstícios) entre os átomos de metal de maneira semelhante aos hidretos intersticiais. (Seção 22.2) O carbeto de tungstênio, por exemplo, é muito duro e resistente ao calor, portanto usado para fazer ferramentas de corte.

Os carbetos covalentes são formados pelo boro e pelo silício. O carbeto de silício (SiC), conhecido como *Carborundum*™, é usado como abrasivo em ferramentas de corte. Quase tão duro como o diamante, SiC tem estrutura parecida com a do diamante, com átomos de Si e C alternados.

Figura 22.48 Estruturas do cianeto de hidrogênio e do dissulfeto de carbono.

Outros compostos inorgânicos de carbono

O cianeto de hidrogênio, HCN (Figura 22.48), é um gás extremamente tóxico que tem odor de amêndoas amargas. É produzido pela reação de um sal de cianeto, como NaCN, com um ácido (veja o quadro "Como fazer 22.2 (c)").

As soluções aquosas de HCN são conhecidas como ácido cianídrico. A neutralização com uma base, como NaOH, produz sais de cianeto, como NaCN. Os cianetos são usados na fabricação de vários plásticos bem conhecidos, incluindo náilon e Orlon™. O íon CN^- forma complexos muito estáveis com a maioria dos metais de transição. (Seção 17.5) A ação tóxica de CN^- é causada por sua combinação com ferro(III) na oxidase do citocromo, enzima-chave envolvida na respiração.

O dissulfeto de carbono, CS_2 (Figura 22.48), é um importante solvente industrial para ceras, graxas, celuloses e outras substâncias apolares. É um líquido volátil incolor (pe = 46,3 °C). O vapor é muito tóxico e altamente inflamável. O composto é formado pela reação direta de carbono com enxofre a alta temperatura.

22.10 Outros elementos do grupo 4A: Si, Ge, Sn e Pb

Os outros elementos do grupo 4A, em adição ao carbono, são o silício, o germânio, o estanho e o chumbo. A tendência geral do caráter não-metálico para o metálico à medida que descemos na família é surpreendentemente evidente no grupo 4A, aparecendo mais claramente no silício.

Tendências gerais dos elementos do grupo 4A

Algumas propriedades dos elementos do grupo 4A são dadas na Tabela 22.7. Os elementos possuem a configuração eletrônica do nível mais externo ns^2np^2. As eletronegatividades dos elementos são em geral baixas; os carbetos que formalmente contêm íons C^{4-} são observados apenas no caso de alguns compostos de carbono com metais muito ativos. A formação de íons 4+ pela perda de elétron não é observada para qualquer um desses elementos; as energias de ionização são muito altas. Entretanto, o estado de oxidação +2 é encontrado na química do germânio, estanho e chumbo, sendo o principal estado de oxidação do chumbo. A grande maioria dos compostos dos elementos do grupo 4A são ligados covalentemente. O carbono forma um máximo de quatro ligações. Os outros membros da família são capazes de formar números de coordenação maiores pela expansão do nível de valência.

TABELA 22.7 Propriedades dos elementos do grupo 4A

Propriedade	C	Si	Ge	Sn	Pb
Raio atômico (Å)	0,77	1,77	1,22	1,40	1,46
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	1.086	786	762	709	716
Eletronegatividade	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Entalpia da ligação simples X — X (kJ/mol)*	348	226	188	151	—

O carbono difere dos outros elementos do grupo 4A em sua pronunciada habilidade em formar ligações múltiplas tanto com ele mesmo quanto com outros não-metais, especialmente N, O e S. A origem desse comportamento foi considerada anteriormente. (Seção 22.1)

A Tabela 22.7 mostra que a força de uma ligação entre dois átomos de determinado elemento diminui à medida que descemos no grupo 4A. As ligações carbono–carbono são bastante fortes. O carbono, conseqüentemente, tem habilidade surpreendente para formar compostos nos quais os átomos de carbono estão ligados entre si em cadeias extensas e anéis, responsáveis pela existência de grande número de compostos orgânicos. Outros elementos, especialmente os da vizinhança do carbono na tabela periódica, podem também formar cadeias e anéis, mas essas ligações são de longe muito menos importantes nas químicas desses outros elementos. A força da ligação Si — Si (226 kJ/mol), por exemplo, é muito menor que a força da ligação Si — O (386 kJ/mol). Como resultado, a química do silício é dominada pela formação de ligações Si — O, e as ligações Si — Si têm papel mais secundário.

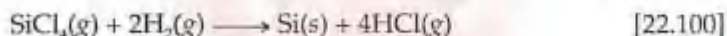
Figura 22.49 Silício elementar. Para se preparar aparelhos eletrônicos, o pó de silício é fundido, contraído em um único cristal, (acima) pelo refinamento por zona. As bolachas de silício (abaixo), cortadas do cristal, são subseqüentemente tratadas por uma série de técnicas distintas para a produção de vários aparelhos eletrônicos.

Ocorrência e preparação do silício

O silício é o segundo elemento mais abundante, depois do oxigênio, na crosta da Terra. Ele ocorre como SiO_2 e em uma enorme variedade de minerais silicatos. O elemento é obtido pela redução do dióxido de silício fundido com carbono a alta temperatura.

$$SiO_2(l) + 2C(s) \longrightarrow Si(l) + 2CO(g) \quad [22.99]$$

O silício elementar tem estrutura do tipo da do diamante (veja Figura 11.41(a)). O silício cristalino é um sólido cinza com aparência metálica que se funde a 1.410 °C (Figura 22.49). O elemento é semicondutor (Seção 23.5) e, portanto, usado na fabricação de transistores e células solares. Para ser usado como semicondutor, ele deve estar extremamente puro, possuindo menos de 10^{-7}% (1 ppb) de impurezas. Um método de purificação é tratar o elemento com Cl_2 para formar $SiCl_4$. Este é um líquido volátil purificado por destilação fracionada e, depois, reconvertido ao silício elementar pela redução com H_2:

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HCl(g) \quad [22.100]$$

O elemento pode ser adicionalmente purificado pelo processo de refinamento de zona. Nesse processo, uma espiral aquecida é passada lentamente ao longo de um tubo de silício, como mostrado na Figura 22.50. Uma banda estreita do elemento é assim fundida. À medida que a área fundida é varrida lentamente pelo comprimento do tubo, as impurezas concentram-se na região fundida seguindo-a para o final do tubo. A porção superior purificada do tubo é retida para a fabricação de dispositivos eletrônicos.

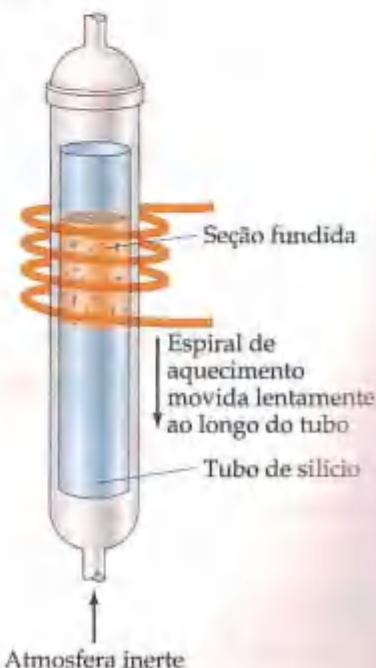



Figura 22.50 Aparelho de refinamento por zona.

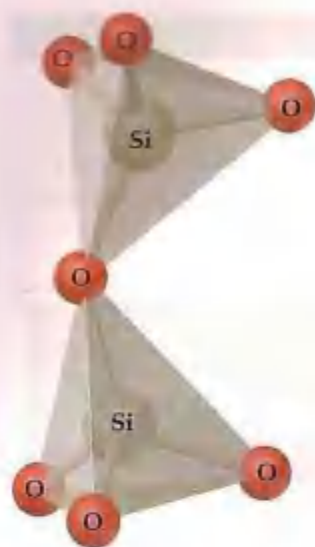



Figura 22.52 Estrutura geométrica do íon $Si_2O_7^{6-}$, formado pelo compartilhamento de um átomo de oxigênio por dois átomos de silício. Esse íon está presente em diversos minerais, como hardystonita [$Ca_2Zn(Si_2O_7)$].

Figura 22.51 Estrutura do tetraedro de SiO_4 do íon SiO_4^{4-}. Este íon é encontrado em diversos minerais, como o zircão ($ZrSiO_4$).

Silicatos

O dióxido de silício e outros compostos que contêm silício e oxigênio compreendem mais de 90% da crosta da Terra. Os **silicatos** são compostos nos quais um átomo de silício é rodeado de maneira tetraédrica por quatro oxigênios, como mostrado na Figura 22.51. Nos silicatos, o silício é encontrado em seu estado de oxidação mais comum, +4. O íon simples SiO_4^{4-}, conhecido como ortossilicato, é encontrado em poucos minerais silicatos. Entretanto, podemos ver os tetraedros de silicatos como blocos básicos usados para construir estruturas de minerais. Os tetraedros individuais são unidos por um átomo de oxigênio comum que serve como um vértice de ambos os tetraedros.

Podemos unir dois tetraedros de silicatos, por exemplo, compartilhando um átomo de oxigênio, como mostrado na Figura 22.52. A estrutura resultante, chamada de íon *dissilicato*, tem dois átomos de Si e sete átomos de O. Si e O estão nos estados de oxidação +4 e −2, respectivamente, em todos os silicatos, logo a carga total do íon deve ser coerente com esses estados de oxidação. Assim, a carga em Si_2O_7 é (2)(+4) + (7)(−2) = −6; ele é o íon $Si_2O_7^{6-}$. O mineral *thorveitita* ($Sc_2Si_2O_7$) contém íons $Si_2O_7^{6-}$.

Na maioria dos minerais silicatos um grande número de tetraedros de silicatos são unidos para formar cadeias, camadas ou estruturas tridimensionais. Podemos conectar dois vértices de cada tetraedro a dois outros tetraedros, por exemplo, levando a uma cadeia infinita com um esqueleto... O — Si — O — Si... Essa estrutura, chamada cadeia de silicato de fibra única, está representada na Figura 22.53(a). Como mostrado, essa cadeia pode ser visualizada como unidades repetidas de íon

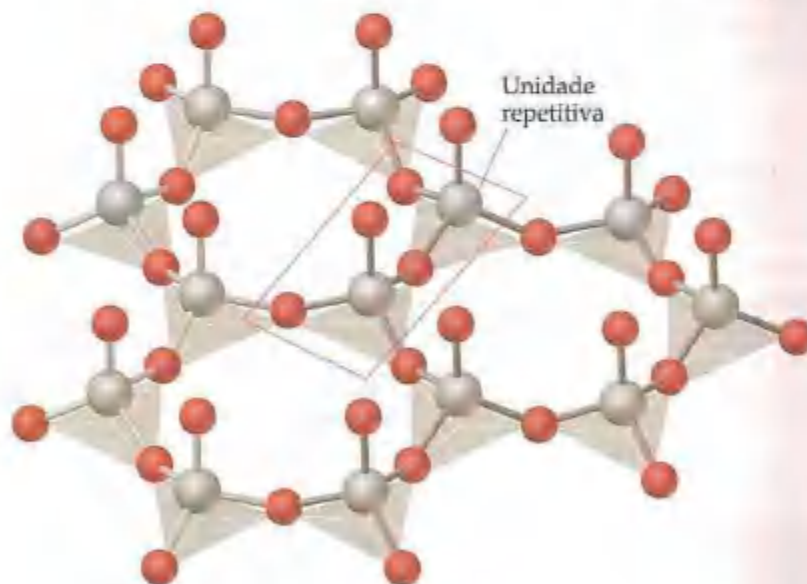



Figura 22.53 As estruturas do silicato consistem em tetraedros ligados por seus vértices. Os tetraedros são ligados por um átomo de oxigênio compartilhado. (a) Representação de uma cadeia infinita de fibra única de silicato. Cada tetraedro é ligado a dois outros. O quadro mostra a unidade repetitiva da cadeia, similar à célula unitária dos sólidos (Seção 11.7); a cadeia pode ser vista como um número infinito de unidades repetitivas, posicionadas lado a lado. A unidade repetitiva tem fórmula de $Si_2O_6^{4-}$, ou como uma fórmula mais simples, SiO_3^{2-}. (b) Representação de uma estrutura bidimensional de camada. Cada tetraedro é ligado a três outros. A unidade repetitiva da camada tem a fórmula $Si_2O_5^{2-}$.

Figura 22.54 Amostra de amianto de serpentina. Observe o aspecto fibroso desse mineral de silicato.

$Si_2O_6^{4-}$ ou, em termos de sua fórmula mais simples, SiO_3^{2-}. O mineral *enstatito* ($MgSiO_3$) consiste em filas de cadeias de silicato em fibra com íons Mg^{2+} entre as fibras para balancear a carga.

Na Figura 22.53(b) cada tetraedro de silicato é unido a três outros formando uma estrutura infinita bidimensional de camadas. A fórmula mais simples dessa camada infinita é $Si_2O_5^{2-}$. O mineral *esteatita*, também conhecido como pó de talco, tem a fórmula $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ e é baseado nessa estrutura de camadas. Os íons Mg^{2+} e OH^- localizam-se entre as camadas de silicato. A sensação escorregadia do pó de talco deve-se às camadas de silicato escorregarem umas em relação às outras, de forma muito parecida às camadas de átomos de carbono escorregarem na grafite, fornecendo-lhe suas propriedades lubrificantes. (Seção 11.8)

O *amianto* é um termo geral aplicado ao grupo de minerais silicatos fibrosos. Esses minerais possuem arranjos na forma de corrente dos tetraedros de silicatos ou estruturas de camadas nas quais as camadas são formadas em rolos. O resultado é que os minerais têm caráter fibroso, como mostrado na Figura 22.54. Os minerais de amianto têm sido muito utilizados como isolantes térmicos, especialmente nas aplicações de alta temperatura, por causa da grande estabilidade química da estrutura de silicato. Além disso, as fibras podem ser tecidas em panos de amianto, que podem ser usadas para cortinas à prova de fogo e outras aplicações. Entretanto, a estrutura fibrosa dos minerais de amianto apresentam um risco à saúde. Fibras minúsculas de amianto penetram facilmente os tecidos macios, como os pulmões, onde podem causar doenças, até mesmo o câncer. O uso de amiantos como um material de construção comum foi, por isso, interrompido.

Quando os quatro vértices de cada tetraedro de SiO_4 estivessem unidos a outros tetraedros, a estrutura estende-se em três dimensões. Essa união dos tetraedros forma o quartzo (SiO_2), que foi representado bidimensionalmente na Figura 11.30(a). Como a estrutura é travada junta em uma rede tridimensional muito parecida à do diamante (Figura 11.41(a)), o quartzo é mais duro que os silicatos do tipo fibras ou camadas.

COMO FAZER 22.10

O mineral *crisolita* é um amianto não-carcinógeno baseado na estrutura de camadas mostrada na Figura 22.53(b). Além do tetraedro de silicato, o mineral contém íons Mg^{2+} e OH^-. A análise do mineral mostra que existem 1,5 átomo de Mg por átomo de Si. Qual é a fórmula mais simples para a crisolita?

Solução

Análise: um mineral é descrito como tendo uma estrutura de camadas de silicatos com íons Mg^{2+} e OH^- para balancear a carga e 1,5 Mg por 1 Si. Pede-se escrever a fórmula química para o mineral.

Planejamento: como mostrado na Figura 22.53(b), a estrutura de camada de silicato é baseada no íon $Si_2O_5^{2-}$. Primeiro adicionamos Mg^{2+} para fornecer a razão Mg/Si apropriada. A seguir adicionamos íons OH^- para a obtenção de um composto neutro.

Resolução: a observação de que a razão Mg : Si é igual a 1,5 é coerente com três íons Mg^{2+} por íon $Si_2O_5^{2-}$. A adição de três íons Mg^{2+} daria $Mg_3(Si_2O_5)^{4+}$. Para atingirmos o balanço de cargas no mineral, devem existir quatro íons OH^- por íon $Si_2O_5^{2-}$. Portanto, a fórmula mais simples da crisolita é $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$.

PRATIQUE

O íon ciclossilicato consiste em três tetraedros de silicato unidos em um anel. O íon contém três átomos de Si e nove átomos de O. Qual é a carga total no íon?

Resposta: 6–

Vidro

O quartzo funde-se a aproximadamente 1.600 °C, formando um líquido pegajoso. Durante a fusão, muitas ligações silício–oxigênio são quebradas. Quando o líquido é resfriado rapidamente, as ligações silício–oxigênio formam-se novamente antes que os átomos sejam capazes de arranjá-los de maneira regular. Resultam em um sólido amorfo, conhecido como vidro de quartzo ou vidro de sílica (veja a Figura 11.30). Muitas substâncias diferentes podem ser adicionadas a SiO_2 para fazer com que ele se funda a uma temperatura mais baixa. O **vidro** comum usado em janelas e garrafas é conhecido como vidro de barrilha e cal. Ele contém CaO e Na_2O além de SiO_2 de areia. CaO e

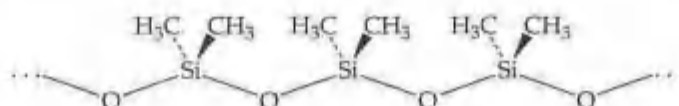
Na_2O são produzidos pelo aquecimento de dois produtos químicos baratos, a cal ($CaCO_3$) e a barrilha (Na_2CO_3). Esses carbonatos decompõe-se a temperaturas elevadas:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad [22.101]$$

$$Na_2CO_3(s) \longrightarrow Na_2O(s) + CO_2(g) \qquad [22.102]$$

Outras substâncias podem ser adicionadas ao vidro de barrilha e cal para produzir cor ou variar as propriedades do vidro de várias maneiras. A adição de CoO, por exemplo, produz a cor azu-lescura do 'vidro de cobalto'. A substituição de Na_2O por K_2O resulta em um vidro mais duro que tem alto ponto de fusão. A substituição de CaO por PbO resulta em um vidro de 'cristal de chumbo' mais denso com um índice de refração mais alto. O cristal de chumbo é usado para utensílios de vidro decorativo; o maior índice de refração fornece a esse vidro aparência particularmente brilhante. A adição de óxidos de não-metais, como B_2O_3 e P_4O_{10}, que formam estruturas em rede relacionadas aos silicatos, também varia as propriedades do vidro. A adição de B_2O_3 cria um vidro com ponto de fusão mais alto e maior habilidade de suportar variações de temperatura. Tais vidros, vendidos comercialmente sob as marcas registradas Pyrex® e Kimax®, são usados onde a resistência térmica ao choque são importantes, como em vidraria de laboratório ou de cafeteiras.

Silicones

Os silicones consistem em cadeias O — Si — O nas quais as posições de ligação restantes em cada silício são ocupadas por grupos orgânicos como CH_3.

Dependendo do comprimento da cadeia e do grau de ligações cruzadas entre as cadeias, os silicones podem ser materiais oleosos ou semelhantes à borracha. Os silicones não são tóxicos e têm boa estabilidade com relação ao calor, à luz, ao oxigênio e à água. São usados comercialmente em uma grande variedade de produtos, inclusive lubrificantes, polidores de carro, seladores e calafetagem. Eles são usados também em tecidos à prova d'água. Quando aplicados a um tecido, os átomos de oxigênio formam ligações de hidrogênio com as moléculas na superfície do tecido. Os grupos orgânicos hidrofóbicos (repelentes de água) do silicone ficam expostos à interface com a água, agindo como uma barreira.

22.11 Boro

Nesse ponto, o boro é o único outro elemento deixado para se considerar no levantamento dos não-metais. O boro é o único elemento do grupo 3A que pode ser considerado não-metálico. O elemento tem estrutura de rede estendida. Seu ponto de fusão (2.300 °C) é intermediário entre o do carbono (3.550 °C) e o do silício (1.410 °C). A configuração eletrônica do boro é $[He]2s^2 2p^1$.

Inúmeras moléculas contêm apenas boro e hidrogênio, uma família de compostos chamada **boranos**. O borano mais simples é BH_3. Essa molécula contém apenas seis elétrons de valência e é uma exceção à regra do octeto. ∞ (Seção 8.7) Como resultado, BH_3 reage com ele mesmo para formar *diborano* (B_2H_6). Essa reação pode ser visualizada como uma reação ácido–base de Lewis (Seção 16.11), na qual um par de elétrons ligantes em cada molécula de BH_3 é doado para a outra. Como resultado, o diborano é uma molécula singular na qual os átomos de hidrogênio parecem formar duas ligações (Figura 22.55).

Os átomos de hidrogênio compartilhados entre os dois átomos de boro compensam de certa forma a deficiência nos elétrons de valência ao redor de cada átomo de boro. Todavia, o diborano é uma molécula bastante reativa espontaneamente inflamável ao ar. A reação de B_2H_6 com O_2 é extremamente exotérmica.

Diborano, B_2H_6

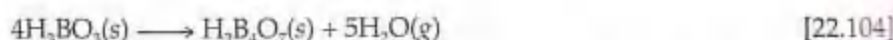
Figura 22.55 Estrutura do diborano (B_2H_6). Dois dos átomos de H fazem a ponte entre os dois átomos de B, fornecendo um centro planar de B_2H_2 à molécula. Dois dos átomos de H restantes encontram-se em cada lado do centro de B_2H_2, dando um ambiente de ligação aproximadamente tetraédrico ao redor dos átomos de B.

$$B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -2.030 \text{ kJ} \qquad [22.103]$$

Outros boranos, como o pentaborano(9) (B_5H_9), também são muito reativos. O decaborano ($B_{10}H_{14}$) é estável ao ar à temperatura ambiente, mas sofre reação muito exotérmica com O_2 a altas temperaturas. Os boranos têm sido explorados como combustíveis sólidos para foguetes.

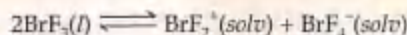
O boro e o hidrogênio também formam uma série de ânions, chamados *ânions boranos*. Os sais do íon boroidreto (BH_4^-) são muito utilizados como agentes redutores. Esse íon é isoeletrônico de CH_4 e NH_4^+. A carga mais baixa do átomo central em BH_4^- significa que os hidrogênios de BH_4^- são 'hidrídricos', isto é, possuem carga parcial negativa. Assim, não é de surpreender que os boroidretos sejam bons agentes redutores. O boroidreto de sódio ($NaBH_4$) é normalmente usado como agente redutor para determinados compostos orgânicos. Você o encontrará novamente caso faça uma disciplina de química orgânica.

O único óxido de boro importante é o óxido bórico (B_2O_3). Essa substância é o anidrido do ácido bórico, que podemos escrever como H_3BO_3 ou $B(OH)_3$. O ácido bórico é um ácido tão fraco ($K_a = 5{,}8 \times 10^{-10}$) que as soluções de HBO_3 são usadas como colírio. Ao ser aquecido, o ácido bórico perde água pela reação de condensação similar à descrita para o fósforo na Seção 22.8:

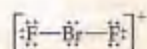
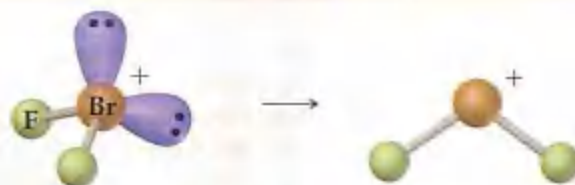
$$4H_3BO_3(s) \longrightarrow H_2B_4O_7(s) + 5H_2O(g) \qquad [22.104]$$

O ácido diprótico $H_2B_4O_7$ é chamado ácido tetrabórico. O sal hidratado de sódio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, chamado bórax, ocorre em depósitos de lagos secos na Califórnia e também pode ser facilmente preparado a partir de outros minerais de borato. As soluções de bórax são alcalinas, e a substância é usada em vários produtos de lavanderia e limpeza.

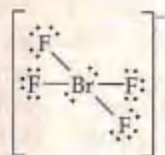
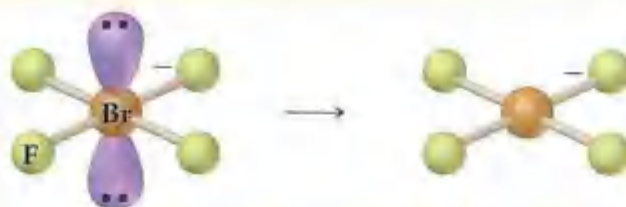
COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O composto inter-halogênio BrF_3 é um líquido volátil cor de palha. O composto exibe apreciável condutividade elétrica devido à auto-ionização.

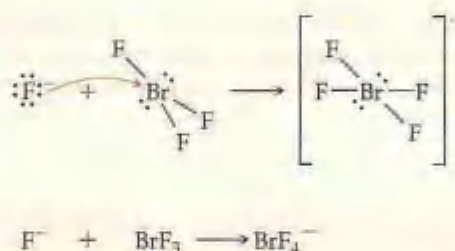
$$2BrF_3(l) \rightleftharpoons BrF_2^+(solv) + BrF_4^-(solv)$$

(a) Quais são as estruturas moleculares dos íons BrF_2^+ e BrF_4^-? **(b)** A condutividade elétrica de BrF_3 diminui com o aumento da temperatura. O processo de auto-ionização é exotérmico ou endotérmico? (c) Uma característica química de BrF_3 é que ele age como um ácido de Lewis mediante íons fluoreto. O que é esperado quando KBr é dissolvido em BrF_3?

Solução **(a)** O íon BrF_2^+ tem um total de $7 + 2(7) - 1 = 20$ elétrons no nível de valência. A estrutura de Lewis para o íon é:

$$\left[:\ddot{F}-\ddot{Br}-\ddot{F}: \right]^+$$

Como existem quatro domínios de pares de elétrons ao redor do átomo central de Br, o arranjo resultante é tetraédrico. (Seção 9.2) Uma vez que dois desses domínios estão ocupados por pares de elétrons ligantes, a geometria molecular é não-linear.

O íon BrF_4^- tem um total de $7 + 4(7) + 1 = 36$ elétrons, levando à seguinte estrutura de Lewis:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{F} \\ :\ddot{F}-\ddot{Br}-\ddot{F}: \\ :\ddot{F}: \end{array} \right]^-$$

Como existem seis domínios de pares de elétrons ao redor do átomo central de Br nesse íon, o arranjo é octaédrico. Os dois pares de elétrons não-ligantes estão localizados em oposição no octaedro, levando a uma geometria molecular quadrática plana.

(b) A observação de que a condutividade diminui à medida que a temperatura aumenta indica que existem poucos íons presentes na solução a temperatura mais alta. Portanto, o aumento da temperatura faz com que o equilíbrio se desloque para a esquerda. De acordo com o princípio de Le Châtelier, esse deslocamento indica que a reação é exotérmica conforme prossegue da esquerda para a direita (Seção 15.6).

(c) Um ácido de Lewis é um receptor de pares de elétrons. (Seção 16.11) Os íons fluoreto têm quatro pares de elétrons na camada de valência e podem agir como uma base de Lewis (um doador de par de elétrons). Assim, podemos visualizar a seguinte reação ocorrendo:

$$F^- + BrF_3 \longrightarrow BrF_4^-$$

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 22.1 A tabela periódica é útil para organizar e lembrar a química descritiva dos elementos. Entre os elementos de determinado grupo, o tamanho aumenta com o aumento do número atômico, e a eletronegatividade e a energia de ionização diminuem. O caráter não-metálico iguala-se à eletronegatividade, de forma que os elementos mais não-metálicos são encontrados na parte direita superior da tabela periódica. Entre os elementos não-metálicos, o primeiro membro de cada grupo difere drasticamente dos outros membros; ele forma um máximo de quatro ligações com outros átomos e exibe tendência muito maior para formar ligações π que os elementos mais pesados esse grupo.

Uma vez que O_2 e H_2O são abundantes no mundo, focamos em dois tipos de reações importantes e gerais à medida que abordamos a química descritiva dos não-metais: reações de oxidação por O_2 e reações de transferência de prótons envolvendo H_2O ou soluções aquosas.

Seção 22.2 O hidrogênio tem três isótopos: **prótio** (^1_1H), **deutério** (^2_1H) e **trítio** (^3_1H). O hidrogênio não é um membro de nenhum grupo periódico, apesar de ser geralmente colocado acima do lítio. O átomo de hidrogênio pode perder um elétron, formando H^+, ou ganhar um elétron, formando H^- (o íon hidreto). Como a ligação H — H é relativamente forte, H_2 é regularmente não-reativo, a menos que ativado por calor ou catalisador. O hidrogênio forma uma ligação muito forte com o oxigênio, de forma que as reações de H_2 com compostos contendo oxigênio em geral levam à formação de H_2O. Uma vez que as ligações em CO e CO_2 são ainda mais fortes que a ligação O — H, a reação de H_2O com carbono ou determinados compostos orgânicos leva à formação de H_2. O íon $H^+(aq)$ é capaz de oxidar muitos metais, levando aos íons metálicos e à formação de $H_2(g)$. A eletrólise de água também forma $H_2(g)$.

Os compostos binários de hidrogênio são de três tipos gerais: **hidretos iônicos** (formados por metais ativos), **hidretos metálicos** (formados por metais de transição) e **hidretos moleculares** (formados por não-metais). Os hidretos iônicos contêm o íon H^-; como esse íon é extremamente básico, os hidretos iônicos reagem com a água para formar H_2 e OH^-.

Seções 22.3 e 22.4 Os gases nobres (grupo 8A) exibem uma reatividade química muito limitada por causa da excepcional estabilidade de suas configurações eletrônicas. Os fluoretos e óxidos de xenônio e KrF_2 são os compostos mais bem estabelecidos de gases nobres.

Os halogênios (grupo 7A) ocorrem como moléculas diatômicas. Eles têm as eletronegatividades mais altas dos elementos em cada período da tabela periódica. Todos, com exceção do flúor, exibem estados de oxidação variando de −1 a +7. O flúor é o elemento mais eletronegativo, logo ele está restrito aos estados de oxidação 0 e −1. O poder oxidante do elemento (a tendência em formar o estado de oxidação −1) diminui à medida que descemos no grupo. Os haletos de hidrogênio estão entre os compostos mais úteis desses elementos; esses gases dissolvem-se em água para formar ácidos halídricos, como HCl(*aq*). O ácido fluorídrico reage com a sílica e é, conseqüentemente, usado para gravar em vidros. Os **inter-halogênios** são compostos formados entre dois halogênios diferentes. O cloro, o bromo e o iodo formam uma série de oxiácidos, na qual o átomo de halogênio está em estado de oxidação positivo. Esses compostos e seus oxiânions associados são agentes oxidantes fortes.

Seções 22.5 e 22.6 O oxigênio tem dois alótropos, O_2 e O_3 (ozônio). O ozônio é instável comparado a O_2; é um agente oxidante mais forte que O_2. Muitas reações de O_2 levam a óxidos, compostos nos quais o oxigênio está em estado de oxidação −2. Os óxidos solúveis de não-metais geralmente produzem soluções aquosas ácidas; são chamados **anidridos ácidos** ou **óxidos ácidos**. Em contraste, os óxidos metálicos produzem soluções básicas e são chamados **anidridos básicos** ou **óxidos básicos**. Muitos óxidos metálicos insolúveis em água dissolvem-se em ácidos, acompanhados pela formação de H_2O. Os peróxidos contêm ligações O — O e oxigênio em estado de oxidação −1. Os peróxidos são instáveis, decompondo-se em O_2 e óxidos. Em tais reações os peróxidos são simultaneamente oxidados e reduzidos, processo chamado **desproporcionamento**. Os superóxidos contêm o íon O_2^- no qual o oxigênio está em estado de oxidação $-\frac{1}{2}$.

O enxofre é o mais importante dos outros elementos do grupo 6A. Ele tem várias formas alotrópicas; a mais estável à temperatura ambiente consiste em anéis S_8. O enxofre forma dois óxidos, SO_2 e SO_3, ambos importantes poluentes atmosféricos. O trióxido de enxofre é o anidrido do ácido sulfúrico, o composto de enxofre mais importante e o produto químico mais produzido industrialmente. O ácido sulfúrico é um ácido forte e um bom agente desidratante. O enxofre também forma vários oxiânions, incluindo os íons SO_3^{2-} (sulfito), SO_4^{2-} (sulfato) e $S_2O_3^{2-}$ (tiossulfato). O enxofre é encontrado combinado com muitos metais como sulfeto, no qual o enxofre está em estado de oxidação −2. Esses compostos geralmente reagem com ácidos para formar sulfeto de hidrogênio (H_2S), que tem odor semelhante ao de um ovo podre.

Seções 22.7 e 22.8 O nitrogênio é encontrado na natureza como moléculas de N_2. O nitrogênio molecular é quimicamente muito estável por causa da forte ligação N ≡ N. Ele pode ser convertido em amônia pelo processo de Haber; uma vez que a amônia é preparada, ela pode ser convertida em uma variedade de compostos diferentes que exibem estados de oxidação do nitrogênio variando entre −3 e +5. A mais importante conversão industrial de amônia é o **processo de Ostwald**, no qual a amônia é oxidada a ácido nítrico (HNO_3). O nitrogênio tem três óxidos importantes: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). O ácido nitroso (HNO_2) é um ácido fraco; sua base conjugada é o íon nitrito (NO_2^-). Outro composto de nitrogênio importante é a hidrazina (N_2H_4).

O fósforo é o mais importante dos elementos restantes do grupo 5A. Ele ocorre na natureza na forma de minerais fosfáticos. O fósforo tem vários alótropos, inclusive o fósforo branco que consiste em tetraedros P_4. Na reação com os halogênios, o fósforo forma os trialetos (PX_3) e penta-haletos (PX_5). Esses compostos sofrem hidrólise para produzir um oxiácido de fósforo e HX. O fósforo forma dois óxidos, P_4O_6 e P_4O_{10}. Seus ácidos correspondentes, o ácido fosforoso e o ácido fosfórico, sofrem reações de condensação quando aquecidos. Os compostos de fósforo são importantes na bioquímica e como fertilizantes.

Seções 22.9 e 22.10 O carbono tem três alótropos: diamante, grafite e fulereno. As formas amorfas de carbono incluem **carvão ativo**, **carbono preto** e **coque**. O carbono forma dois óxidos comuns, CO e CO_2. As soluções aquosas de CO_2 produzem ácido diprótico fraco ácido carbônico (H_2CO_3), que é ácido pai dos sais hidrogenocarbonato e carbonato. Os compostos binários de carbono são chamados **carbetos**. Os carbetos podem ser iônicos, intersticiais ou covalentes. O carbeto de cálcio (CaC_2) contém o íon fortemente básico acetileno (C_2^{2-}), que reage com água para formar acetileno. Outros compostos de carbono importantes incluem o cianeto de hidrogênio (HCN) e seus sais cianeto correspondentes, bem como o dissulfeto de carbono (CS_2). O carbono forma também grande número de compostos orgânicos abordados no Capítulo 25.

Os outros elementos do grupo 4A mostram grande diversidade nas propriedades físicas e químicas. O silício, o segundo elemento mais abundante, é um semicondutor. Ele reage com Cl_2 para formar $SiCl_4$, um líquido à temperatura ambiente. O silício forma ligações Si — O fortes e ocorre em uma variedade de minerais silicatos. Os **silicatos** consistem em tetraedros de SiO_4, unidos em seus vértices para formar cadeias, camadas ou estruturas tridimensionais. O silicato tridimensional mais comum é o quartzo (SiO_2). O vidro é uma forma amorfa (não-cristalina) de SiO_2. [illegible]

contêm cadeias O — Si — O com grupos orgânicos ligados aos átomos de Si. Da mesma forma que o silício, o germânio é um metalóide; o estanho e o chumbo são metálicos.

Seção 22.11 O boro é o único elemento do grupo 3A que é um não-metal. Ele forma uma variedade de compostos com o hidrogênio, chamados boroidretos ou **boranos**. O diborano (B_2H_6) tem uma estrutura singular com dois átomos de hidrogênio que fazem uma ponte entre os dois átomos de boro. Os boranos reagem com o oxigênio para formar óxido bórico (B_2O_3), no qual o boro está em estado de oxidação +3. O óxido bórico é o anidrido do ácido bórico (H_3BO_3). O ácido bórico sofre reações de condensação facilmente.

Exercícios

Tendências periódicas e reações químicas

22.1 Identifique cada um dos seguintes elementos como metal, não-metal ou metalóide: **(a)** antimônio; **(b)** estrôncio; **(c)** cério; **(d)** selênio; **(e)** ródio; **(f)** criptônio.

22.2 Identifique cada um dos seguintes elementos como metal, não-metal ou metalóide: **(a)** rênio; **(b)** arsênio; **(c)** argônio; **(d)** zircônio; **(e)** telúrio; **(f)** gálio.

22.3 Considere os elementos Li, K, Cl, C, Ne e Ar. Selecione o elemento dessa lista que **(a)** é mais eletronegativo; **(b)** tem maior caráter metálico; **(c)** forma um íon positivo mais facilmente; **(d)** tem o menor raio atômico; **(e)** forma ligações π mais facilmente.

22.4 Considere os elementos O, Ba, Co, Be, Br e Se. Selecione o elemento dessa lista que **(a)** é mais eletronegativo; **(b)** exibe um estado de oxidação máximo de +7; **(c)** perde um elétron mais facilmente; **(d)** forma ligações π mais facilmente; **(e)** é um metal de transição.

22.5 Explique as seguintes observações: **(a)** O composto de fluoreto mais alto formado pelo nitrogênio é NF_3, enquanto o fósforo forma PF_5 facilmente. **(b)** Apesar de CO ser um composto conhecido, SiO não existe sob condições normais. **(c)** AsH_3 é um agente redutor mais forte que NH_3.

22.6 Explique as seguintes observações: **(a)** HNO_3 é um agente oxidante mais forte que H_3PO_4. **(b)** O silício pode formar um íon com seis átomos de flúor, SiF_6^{2-}, enquanto o carbono é capaz de se ligar a um máximo de quatro, CF_4. **(c)** Existem três compostos formados pelo carbono e hidrogênio que contêm dois átomos de carbono cada (C_2H_2, C_2H_4 e C_2H_6), enquanto o silício forma apenas um composto semelhante (Si_2H_6).

22.7 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $LiN_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $C_3H_7OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$
(c) $NiO(s) + C(s) \longrightarrow$
(d) $AlP(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(e) $Na_2S(s) + HCl(aq) \longrightarrow$

22.8 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $NaOCH_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $CuO(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$
(c) $WO_3(s) + H_2(g) \longrightarrow$
(d) $NH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$
(e) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

Hidrogênio, gases nobres e halogênios

22.9 **(a)** Dê os nomes e os símbolos químicos para os três isótopos do hidrogênio. **(b)** Liste os isótopos em ordem decrescente de abundância natural.

22.10 Qual isótopo do hidrogênio é radioativo? Escreva a equação nuclear para o decaimento radioativo desse isótopo.

22.11 Por que o hidrogênio é freqüentemente colocado no grupo 1A ou 7A da tabela periódica?

22.12 Por que as propriedades do hidrogênio são diferentes tanto daquelas dos elementos do grupo 1A quanto das dos elementos do grupo 7A?

22.13 Faça a equação balanceada para a preparação de H_2 usando: **(a)** Mg e um ácido; **(b)** carbono e vapor; **(c)** metano e vapor.

22.14 Liste **(a)** três meios comerciais de produção do H_2; **(b)** três usos industriais do H_2.

22.15 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $Fe(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow$
(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow$
(d) $Na(l) + H_2(g) \longrightarrow$
(e) $PbO(s) + H_2(g) \longrightarrow$

22.16 Faça equações balanceadas para cada uma das seguintes reações (algumas dessas são similares às reações mostradas no capítulo). **(a)** O alumínio metálico reage com ácidos para formar gás hidrogênio. **(b)** O vapor reage com magnésio metálico para produzir óxido de magnésio e hidrogênio. **(c)** O óxido de manganês(IV) é reduzido a óxido de manganês(II) por gás hidrogênio. **(d)** O hidreto de cálcio reage com água para gerar gás hidrogênio.

22.17 Identifique os seguintes hidretos como iônicos, metálicos ou moleculares: **(a)** B_2H_6; **(b)** RbH; **(c)** Th_4H_{15}.

22.18 Identifique os seguintes hidretos como iônicos, metálicos ou moleculares: **(a)** BaH_2; **(b)** H_2Te; **(c)** $TiH_{1,7}$.

22.19 Por que o xenônio forma compostos estáveis com flúor e não forma com argônio?

22.20 Por que os gases nobres foram a última família de elementos a ser descoberta?

22.21 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do halogênio

ou do átomo de gás nobre em cada um: **(a)** íon bromato; **(b)** ácido iodrídrico; **(c)** trifluoreto de bromo; **(d)** hipoclorito de sódio; **(e)** ácido perclórico; **(f)** tetrafluoreto de xenônio.

22.22 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes itens e indique o estado de oxidação do halogênio ou do átomo de gás nobre em cada um: **(a)** hipobromito de cálcio; **(b)** ácido brômico; **(c)** trióxido de xenônio; **(d)** íon perclorato; **(e)** ácido iodoso; **(f)** pentafluoreto de iodo.

22.23 Dê nome aos seguintes compostos: **(a)** $KClO_3$; **(b)** $Ca(IO_3)_2$; **(c)** $AlCl_3$; **(d)** $HBrO_3$; **(e)** H_5IO_6; **(f)** XeF_4.

22.24 Dê nome aos seguintes compostos: **(a)** $Fe(ClO_3)_3$; **(b)** $HClO_2$; **(c)** XeF_6; **(d)** BrF_5; **(e)** $XeOF_4$; **(f)** HIO_3 (nomeie como um ácido).

22.25 Explique cada uma das seguintes observações: **(a)** À temperatura ambiente, I_2 é um sólido, Br_2 é um líquido e Cl_2 e F_2 são gases. **(b)** F_2 não pode ser preparado por oxidação eletrolítica de soluções aquosas de F^-. **(c)** O ponto de ebulição de HF é bem mais alto que os dos outros haletos de hidrogênio. **(d)** Os halogênios diminuem seu poder de oxidação na ordem $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

22.26 Explique as seguintes observações: **(a)** Para um dado estado de oxidação, o poder ácido do oxiácido em solução aquosa diminui na ordem cloro > bromo > iodo. **(b)** O ácido fluorídrico não pode ser guardado em garrafas de vidro. **(c)** HI não pode ser preparado por tratamento de NaI com ácido sulfúrico. **(d)** O inter-halogênio ICl_3 é conhecido, mas $BrCl_3$ não é.

22.27 Escreva equações balanceadas para cada uma das seguintes reações (algumas das quais são semelhantes, mas não idênticas às reações mostradas neste capítulo): **(a)** o bromo forma íon hipobromito pela adição de base em solução aquosa. **(b)** O cloro reage com uma solução aquosa de iodeto de sódio.

22.28 Escreva equações balanceadas para cada uma das seguintes reações (algumas das quais são similares, mas não idênticas às reações mostradas neste capítulo): **(a)** O brometo de hidrogênio é produzido por aquecimento de brometo de cálcio com ácido fosfórico. **(b)** O fluoreto de hidrogênio aquoso reage com carbonato de cálcio sólido, formando fluoreto de cálcio insolúvel em água.

22.29 Determine as estruturas geométricas das seguintes espécies: **(a)** ICl_4^-; **(b)** ClO_3^-; **(c)** H_5IO_6; **(d)** XeF_2.

22.30 O composto inter-halogênio $BrF_3(l)$ reage com o fluoreto de antimônio(V) para formar o sal $(BrF_2^+)(SbF_6^-)$. Escreva a estrutura de Lewis para o cátion e o ânion dessa substância, bem como descreva a provável estrutura de cada uma.

Oxigênio e elementos do grupo 6A

22.31 **(a)** Liste três usos industriais de O_2. **(b)** Liste dois usos industriais de O_3.

22.32 Dê a estrutura do ozônio. Explique por que o comprimento da ligação O — O no ozônio (1,28 Å) é maior que em O_2 (1,21 Å).

22.33 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $Al_2O_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow$
(c) $Na_2O_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
(e) $KO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(f) $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow$

22.34 Escreva equações balanceadas para cada uma das seguintes reações. **(a)** Quando o óxido de mercúrio(II) for aquecido, ele se decompõe para formar O_2 e mercúrio metálico. **(b)** Quando o nitrato de cobre(II) for aquecido intensamente, ele se decompõe para formar óxido de cobre(II), dióxido de nitrogênio e oxigênio. **(c)** O sulfeto de chumbo(II), $PbS(s)$, reage com o ozônio para formar $PbSO_4(s)$ e $O_2(g)$. **(d)** Ao ser aquecido ao ar, $ZnS(s)$ é convertido em ZnO. **(e)** O peróxido de potássio reage com $CO_2(g)$ para produzir carbonato de potássio e O_2.

22.35 Determine se cada um dos seguintes óxidos é ácido, básico, anfótero ou neutro: **(a)** CO; **(b)** CO_2; **(c)** CaO; **(d)** Al_2O_3.

22.36 Selecione o membro mais ácido de cada um dos seguintes pares: **(a)** Mn_2O_7 e MnO_2; **(b)** SnO e SnO_2; **(c)** SO_2 e SO_3; **(d)** SiO_2 e SO_2; **(e)** Ga_2O_3 e In_2O_3; **(f)** SO_2 e SeO_2.

22.37 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 6A em cada um: **(a)** trióxido de selênio; **(b)** tiossulfato de sódio; **(c)** tetrafluoreto de enxofre; **(d)** sulfeto de hidrogênio; **(e)** ácido sulfuroso.

22.38 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 6A em cada um deles: **(a)** ácido selenoso; **(b)** hidrogenossulfeto de potássio; **(c)** telureto de hidrogênio; **(d)** dissulfeto de carbono; **(e)** sulfato de cálcio.

22.39 Em solução aquosa, o sulfeto de hidrogênio reduz **(a)** Fe^{3+} a Fe^{2+}; **(b)** Br_2 a Br^-; **(c)** MnO_4^- a Mn^{2+}; **(d)** HNO_3 a NO_2. Em todos os casos, sob condições apropriadas, o produto é o enxofre elementar. Escreva uma equação iônica líquida para cada reação.

22.40 Uma solução aquosa de SO_2 reduz **(a)** $KMnO_4$ aquoso a $MnSO_4(s)$; **(b)** $K_2Cr_2O_7$ aquoso ácido a Cr^{3+} aquoso; **(c)** $Hg_2(NO_3)_2$ a mercúrio metálico. Escreva equações balanceadas para essas reações.

22.41 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies e indique as respectivas estruturas: **(a)** SeO_3^{2-}; **(b)** S_2Cl_2; **(c)** ácido clorossulfônico, HSO_3Cl (o cloro está ligado ao enxofre).

22.42 O íon SF_5^- é formado quando $SF_4(g)$ reage com sais de fluoreto contendo grandes cátions, como $CsF(s)$. Desenhe a estrutura de Lewis para SF_4 e SF_5^-, bem como determine a estrutura molecular de cada um.

22.43 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** O dióxido de enxofre reage com a água. **(b)** O sulfeto de zinco sólido reage com o ácido clorídrico. **(c)** O enxofre elementar reage com o

sulfeto para formar o tiossulfato. **(d)** O trióxido de enxofre dissolve-se em ácido sulfúrico.

22.44 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações. (Você pode ter de supor um ou mais dos produtos da reação, mas deve ser capaz de fazê-lo razoavelmente, com base no estudo deste capítulo.) **(a)** O seleneto de hidrogênio pode ser preparado pela reação de uma solução aquosa ácida em seleneto de alumínio. **(b)** O tiossulfato de sódio é usado para remover o excesso de Cl_2 de tecidos branqueados com cloro. O íon tiossulfato forma SO_4^{2-} e enxofre elementar, enquanto Cl_2 é reduzido a Cl^-.

Nitrogênio e elementos do grupo 5A

22.45 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do nitrogênio em cada um: **(a)** nitrito de sódio; **(b)** amônia; **(c)** óxido nitroso; **(d)** cianeto de sódio; **(e)** ácido nítrico; **(f)** dióxido de nitrogênio.

22.46 Escreva a fórmula química para cada um dos seguintes compostos e indique o estado de oxidação do nitrogênio em cada um: **(a)** ácido nitroso; **(b)** hidrazina; **(c)** cianeto de potássio; **(d)** nitrato de sódio; **(e)** cloreto de amônio; **(f)** nitrito de lítio.

22.47 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies e descreva suas geometrias: **(a)** NH_4^+; **(b)** HNO_3; **(c)** N_2O; **(d)** NO_2.

22.48 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies e descreva as respectivas geometrias: **(a)** HNO_2; **(b)** N_3^-; **(c)** $N_2H_5^+$; **(d)** NO_3^-.

22.49 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:

(a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $NO(g) + O_2(g) \longrightarrow$

(c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow$

(d) $NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow$

(e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow$

22.50 Escreva equações iônicas líquidas para cada uma das seguintes reações: **(a)** O ácido nítrico diluído reage com zinco metálico com formação de óxido nitroso. **(b)** O ácido nítrico concentrado reage com o enxofre com formação de dióxido de nitrogênio. **(c)** O ácido nítrico concentrado oxida o dióxido de enxofre com formação de óxido nítrico. **(d)** A hidrazina é queimada em excesso de gás flúor, formando NF_3. **(e)** A hidrazina reduz CrO_4^{2-} a $Cr(OH)_4^-$ em base (a hidrazina é oxidada a N_2).

22.51 Escreva as semi-reações completas balanceadas para **(a)** a redução do íon nitrato a N_2 em solução ácida; **(b)** a oxidação de NH_4^+ a N_2 em solução ácida. Qual é o potencial padrão de redução em cada caso? (Veja a Figura 22.30.)

22.52 Escreva as semi-reações completas balanceadas para **(a)** a redução do íon nitrato a NO em solução ácida; **(b)** a oxidação de HNO_2 a NO_2 em solução ácida. Qual é o potencial-padrão de redução em cada caso? (Veja a Figura 22.30)

22.53 Escreva as fórmulas para os seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 5A em cada um deles: **(a)** ácido ortofosfórico; **(b)** ácido arsenoso; **(c)** sulfeto de antimônio(III); **(d)** diidrogenofosfato de cálcio; **(e)** fosfito de potássio.

22.54 Escreva as fórmulas para os seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 5A em cada um: **(a)** ácido fosforoso; **(b)** ácido pirofosfórico; **(c)** tricloreto de antimônio; **(d)** arseneto de magnésio; **(e)** pentóxido de fósforo.

22.55 Esclareça as seguintes observações: **(a)** o fósforo forma um pentacloreto, mas o nitrogênio não. **(b)** H_3PO_2 é um ácido monoprótico. **(c)** Sais fosfônio, com PH_4Cl, podem ser formados sob condições anidras, mas não podem ser preparados em solução aquosa. **(d)** O fosfóro branco é extremamente reativo.

22.56 Esclareça as seguintes observações: **(a)** H_3PO_3 é um ácido diprótico. **(b)** O ácido nítrico é um ácido forte, enquanto o ácido fosfórico é fraco. **(c)** A rocha fosfática é ineficiente como fertilizante de fosfato. **(d)** O fosfóro não existe à temperatura ambiente como moléculas diatômicas, mas o nitrogênio sim. **(e)** As soluções de Na_3PO_4 são bem básicas.

22.57 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** a preparação do fósforo branco a partir de fosfato de cálcio; **(b)** a hidrólise de PCl_3; **(c)** a preparação de PCl_3 a partir de P_4.

22.58 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** a hidrólise de PCl_5; **(b)** a desidratação do ácido ortofosfórico para formar ácido pirofosfórico; **(c)** a reação de P_4O_{10} com a água.

Carbono, outros elementos do grupo 4A e boro

22.59 Dê as fórmulas químicas para **(a)** ácido cianídrico; **(b)** Carborundum™; **(c)** carbonato de cálcio; **(d)** acetileto de cálcio.

22.60 Dê as fórmulas químicas para **(a)** ácido carbônico; **(b)** cianeto de sódio; **(c)** hidrogenocarbonato de potássio; **(d)** acetileno.

22.61 Escreva a estrutura de Lewis para cada uma das seguintes espécies: **(a)** CN^-; **(b)** CO; **(c)** C_2^{2-}; **(d)** CS_2; **(e)** CO_2; **(f)** CO_3^{2-}.

22.62 Indique a geometria e o tipo de orbitais híbridos usados por cada átomo de carbono nas seguintes espécies: **(a)** $CH_3C \equiv CH$; **(b)** NaCN; **(c)** CS_2; **(d)** C_2H_6.

22.63 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:

(a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

(b) $BaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(c) $C_2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$

(d) $CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$

(e) $NaCN(s) + HCl(aq) \longrightarrow$

22.64 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $CO_2(g) + OH^-(aq) \longrightarrow$
(b) $NaHCO_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow$
(c) $CaO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
(d) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$
(e) $CuO(s) + CO(g) \longrightarrow$

22.65 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** o cianeto de hidrogênio é preparado comercialmente pela passagem da mistura de metano, amônia e ar sobre um catalisador a 800 °C. A água é um subproduto da reação. **(b)** O bicarbonato de sódio reage com ácidos para produzir gás dióxido de carbono. **(c)** Quando o carbonato de bário reage ao ar com o dióxido de enxofre, forma-se sulfato de bário e dióxido de carbono.

22.66 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** a queima do magnésio metálico em uma atmosfera de dióxido de carbono reduz CO_2 a carbono. **(b)** Na fotossíntese, a energia solar é usada para produzir glicose ($C_6H_{12}O_6$) e O_2 a partir do dióxido de carbono e água. **(c)** Quando os sais de carbonato se dissolvem em água, eles produzem soluções básicas.

22.67 Escreva as fórmulas para os seguintes compostos, e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 4A ou do boro em cada um: **(a)** ácido bórico; **(b)** tetrabrometo de silício; **(c)** cloreto de chumbo(II); **(d)** tetraborato de sódio decaidratado (bórax); **(e)** óxido bórico.

22.68 Escreva as fórmulas para os seguintes compostos e indique o estado de oxidação do elemento do grupo 4A ou do boro em cada um: **(a)** dióxido de silício; **(b)** tetracloreto de germânio; **(c)** boroidreto de sódio; **(d)** cloreto estanoso; **(e)** diborano.

22.69 Selecione o membro do grupo 4A que melhor se encaixa em cada uma das seguintes descrições: **(a)** forma o óxido mais ácido; **(b)** é mais comumente encontrado no estado de oxidação +2; **(c)** é um componente da areia.

22.70 Selecione o membro do grupo 4A que melhor se encaixa em cada uma das seguintes descrições: **(a)** forma cadeias de maior extensão; **(b)** forma o óxido mais básico; **(c)** é um metalóide que pode formar íons 2+.

22.71 Qual a fórmula empírica e a carga unitária estão associadas a cada um dos tipos estruturais: **(a)** tetraedros de SiO_4 isolados; **(b)** uma estrutura de cadeia de tetraedros de SiO_4 unidos nas extremidades às unidades adjacentes; **(c)** uma estrutura consistindo em tetraedros unidos nas extremidades para formar um anel de seis membros de átomos alternados de Si e O?

22.72 Dois ânions de silicato são conhecidos nos quais a ligação do tetraedro forma um anel fechado. Um desses ânions de silicato cíclico contém três tetraedros de silicato, unidos em um anel. O outro contém seis tetraedros de silicato. **(a)** Faça um esboço desses ânions de silicato cíclico. **(b)** Determine a fórmula e a carga de cada um dos ânions.

22.73 **(a)** De que modo a estrutura do diborano (B_2H_6) difere da estrutura do etano (C_2H_6)? **(b)** Usando os conceitos abordados no Capítulo 8, explique por que o diborano adota aquela geometria. **(c)** Qual a importância da afirmativa de que os átomos de hidrogênio no diborano são descritos como hidrídricos?

22.74 Escreva uma equação balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** O diborano reage com água para formar ácido bórico e hidrogênio molecular. **(b)** Com o aquecimento, o acido bórico sofre uma reação de condensação para formar ácido tetrabórico. **(c)** Óxido de boro se dissolve em água para produzir uma solução de ácido bórico.

Exercícios adicionais

22.75 Com suas próprias palavras, defina os seguintes termos: **(a)** isótopo; **(b)** alótropo; **(c)** desproporcionamento; **(d)** inter-halogênio; **(e)** processo Frasch; **(f)** processo Ostwald; **(g)** reação de condensação.

22.76 **(a)** Quantos gramas de H_2 podem ser armazenados em 10,0 lb da liga de FeTi se o hidreto de $FeTiH_2$ for formado? **(b)** Qual volume essa quantidade de H_2 ocupa a CTP?

22.77 Começando por D_2O, sugira preparações de **(a)** ND_3; **(b)** D_2SO_4; **(c)** NaOD; **(d)** DNO_3; **(e)** C_2D_2; **(f)** DCN.

22.78 Apesar de os íons ClO_4^- e IO_4^- serem conhecidos há muito tempo, BrO_4^- não foi sintetizado até 1965. O íon foi sintetizado pela oxidação do íon bromato com difluoreto de xenônio, produzindo xenônio, ácido fluorídrico e o íon perbromato. Escreva a equação balanceada para essa reação.

22.79 Quais das seguintes substâncias se queimarão em oxigênio: SiH_4; SiO_2; CO; CO_2; Mg; CaO? Por que algumas dessas substâncias não se queimarão em oxigênio?

22.80 Escreva uma equação balanceada para a reação de cada um dos seguintes compostos com água: **(a)** $SO_2(g)$; **(b)** $Cl_2O(g)$; **(c)** $Na_2O(s)$; **(d)** $BaC_2(s)$; **(e)** $RbO_2(s)$; **(f)** $Mg_3N_2(s)$; **(g)** $Na_2O_2(s)$; **(h)** $NaH(s)$.

22.81 Qual é o anidrido para cada um dos seguintes ácidos: **(a)** H_2SO_4; **(b)** $HClO_3$; **(c)** HNO_2; **(d)** H_2CO_3; **(e)** H_3PO_4?

22.82 O enxofre elementar é capaz de reagir sob condições apropriadas com Fe, F_2, O_2 ou H_2. Escreva as equações balanceadas para descrever essas reações. Em quais reações o enxofre está agindo como um agente redutor e em quais, como um agente oxidante?

22.83 Uma indústria de ácido sulfúrico produz certa quantidade considerável de calor. Esse calor é usado para gerar eletricidade, o que ajuda a reduzir os custos operacionais. A síntese de H_2SO_4 consiste em três processos químicos principais: (1) oxidação de S a SO_2; (2) oxidação de SO_2 a SO_3; (3) dissolução de SO_3 em H_2SO_4 e sua reação com água para formar H_2SO_4. Se o terceiro processo produz 130 kJ/mol, quanto calor é produzido na preparação de um mol de H_2SO_4 a partir de um mol de S? Quanto calor é produzido na preparação de uma tonelada de H_2SO_4?

22.84 **(a)** Qual é o estado de oxidação de P em PO_4^{3-} e de N em NO_3^-? **(b)** Por que N não forma um íon N_4^- estável semelhante ao P?

22.85 **(a)** Que aspecto estrutural as moléculas de P_4, P_4O_6 e P_4O_{10} têm em comum? Qual é o aspecto estrutural comum a todos os ácidos contendo fósforo? **(b)** Trimetafosfato de sódio ($Na_3P_3O_9$) e trimetafosfato de sódio ($Na_4P_4O_{12}$) são usados como agentes de amaciamento

da água. Eles contêm íons $P_3O_9^{3-}$ e $P_4O_{12}^{4-}$, respectivamente. Proponha estruturas razoáveis para esses íons.

[22.86] (a) Calcule a distância P — P em P_4O_6 e P_4O_{10} a partir dos seguintes dados: o ângulo de ligação P — O — P para P_4O_6 é 127,5°, enquanto para P_4O_{10} é 124,5°. A distância P — O (para os oxigênios em ponte) é 1,65 Å em P_4O_6 e 1,60 Å em P_4O_{10}. (b) Racionalize as distâncias relativas de ligação P — P nos dois compostos.

22.87 O germânio ultrapuro, assim como o silício, é usado em semicondutores. O germânio de pureza 'normal' é preparado pela redução em alta temperatura de GeO_2 com carbono. O Ge é convertido em $GeCl_4$ pelo tratamento com Cl_2 e, então, purificado por destilação; $GeCl_4$ é hidrolizado em água para GeO_2 e reduzido à forma elementar com H_2. O elemento é, depois, refinado por zona. Escreva uma equação química balanceada para cada uma das transformações químicas no curso da formação do Ge ultrapuro a partir de GeO_2.

22.88 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $MnO_4^-(aq)\ H_2O_2(aq) + H^+(aq) \longrightarrow$
(b) $Fe^{2+}(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow$
(c) $I^-(aq) + H_2O_2(aq) + H^+(aq) \longrightarrow$
(d) $MnO_2(s) + H_2O_2(aq) + H^+(aq) \longrightarrow$
(e) $I^-(aq) + O_3(g) \longrightarrow I_2(s) + O_2(g) + OH^-(aq)$

22.89 O peróxido de hidrogênio é capaz de oxidar (a) K_2S a S; (b) SO_2 a SO_4^{2-}; (c) NO_2^- a NO_3^-; (d) As_2O_3 a AsO_4^{3-}; (e) Fe^{2+} a Fe^{3+}. Escreva uma equação iônica líquida balanceada para cada uma dessas reações redox.

22.90 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações:
(a) $Li_3N(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow$
(c) $NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $2NO_2(g) \longrightarrow$
(e) $NH_3(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{catalisador}}$
(f) $CO(g) + O_2(g) \longrightarrow$
(g) $H_2CO_3(aq) \xrightarrow{\Delta}$
(h) $Ni(s) + CO(g) \longrightarrow$
(i) $CS_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$
(j) $CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow$
(k) $Na(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(l) $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$
(m) $LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(n) $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow$

Exercícios cumulativos

22.91 Qual é a pressão do gás formado quando 0,500 g de XeO_3 se decompõe completamente em elementos livres a 30 °C em um volume de 1,00 L?

[22.92] Usando os dados termoquímicos da Tabela 22.1 e do Apêndice C, calcule as entalpias médias da ligação Xe — F em XeF_2, XeF_4 e XeF_6, respectivamente. Qual é a importância da tendência nessas grandezas?

22.93 O gás hidrogênio tem calor de combustão mais alto que o gás natural com base na massa, mas não com base no volume. Assim, o hidrogênio não é competitivo com o gás natural como um combustível transportado a longas distâncias por oleodutos. Calcule o calor de combustão de H_2 e CH_4 (o principal componente do gás natural) (a) por mol de cada; (b) por grama de cada; (c) por metro cúbico de cada na CTP. Suponha $H_2O(l)$ como um produto.

22.94 A solubilidade de Cl_2 em 100 g de água na CTP é 310 cm³. Suponha que essa quantidade de Cl_2 seja dissolvida e equilibrada como segue:
$Cl_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + HClO(aq) + H^+(aq)$
Se a constante de equilíbrio para essa reação for $4{,}7 \times 10^{-4}$, calcule a concentração no equilíbrio de HClO formada.

22.95 O oxigênio dissolvido presente em qualquer caldeira de vapor de alta temperatura e altamente pressurizada pode ser extremamente corrosivo às suas partes metálicas. A hidrazina, que é completamente miscível em água, pode ser adicionada para remover o oxigênio por reagir com ele para formar nitrogênio e água. (a) Escreva a equação balanceada para a reação entre a hidrazina gasosa e o oxigênio. (b) Calcule a variação de entalpia que acompanha essa reação. (c) O oxigênio no ar se dissolve em água em uma extensão de 9,1 ppm a 20 °C no nível do mar. Quantos gramas de hidrazina são necessários para reagir com todo o oxigênio em $3{,}0 \times 10^4$ L (o volume de uma piscina pequena) sob essas condições?

22.96 Um método proposto para a remoção de SO_2 dos gases das chaminés das usinas de energia envolve a reação com H_2S aquoso. O enxofre elementar é o produto. (a) Escreva uma equação química balanceada para a reação. (b) Que volume de H_2S a 27 °C e 740 torr seria necessário para remover SO_2 formado pela queima de 1,0 tonelada de carvão contendo 3,5% S por massa? (c) Qual é massa de enxofre elementar produzida? Suponha que todas as reações sejam 100% eficientes.

22.97 A concentração máxima permitida de $H_2S(g)$ no ar é 20 mg por quilograma de ar (20 ppm por massa). Quantos gramas de FeS seriam necessários para reagir com o ácido clorídrico para produzir essa concentração a 1,00 atm e 25 °C em um cômodo medindo 2,7 m × 4,3 m × 4,3 m? (Sob esass condições, a massa molar média do ar é 29,0 g/mol.)

22.98 Os calores de formação-padrão de $H_2O(g)$, $H_2S(g)$, $H_2Se(g)$ e $H_2Te(g)$ são −241,8, −20,17, +29,7 e +99,6 kJ/mol, respectivamente. As entalpias necessárias para converter os elementos em seus estados-padrão para 1 mol de átomos gasosos são 248, 277, 227 e 197 kJ/mol de átomos para O, S, Se e Te, respectivamente. A entalpia para dissociação de H_2 é 436 kJ/mol. Calcule as entalpias de ligação médias de H — O, H — S, H — Se e H — Te, e comente sobre suas tendências.

22.99 Quando o bromo é extraído da água do mar, a água do mar é primeiro trazida a um pH de 3,5 e, então, tratada com Cl_2. Suponha que começamos com $1{,}00 \times 10^3$ L de água do mar, cuja densidade é 1,03 g/mL e cujo pH é 7,0 e que contém 67 ppm de Br^-. Calcule a massa em

gramas de H_2SO_4 necessária para ajustar o pH e a massa em gramas de Cl_2 necessária para produzir um excesso de 15% da quantidade necessária para reagir com Br^- para obter Br_2.

22.100 A hidrazina tem sido empregada como um agente redutor para metais. Usando os potenciais padrão de redução, determine se os seguintes metais podem ser reduzidos para o estado metálico pela hidrazina sob condições-padrão em solução ácida: **(a)** Fe^{2+}; **(b)** Sn^{2+}; **(c)** Cu^{2+}; **(d)** Ag^+; **(e)** Cr^{3+}.

22.101 Se a nave de desembarque lunar nas missões lunares da Apollo usasse 4,0 toneladas de dimetilidrazina, $(CH_3)_2NNH_2$, como combustível, quantas toneladas de N_2O_4 oxidante seriam necessárias para reagir com ela? (A reação produz N_2, CO_2 e H_2O.)

22.102 Tanto a dimetilidrazina, $(CH_3)_2NNH_2$, quanto metilidrazina, CH_3NHNH_2, têm sido usadas como combustíveis de foguetes. Quando o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) é usado como oxidante, os produtos são H_2O, CO_2 e N_2. Se a propulsão do foguete depende do volume dos produtos produzidos, qual dos substitutos da hidrazina produz maior propulsão por grama de massa total de oxidante mais combustível? [Suponha que ambos os combustíveis gerem a mesma temperatura e que $H_2O(g)$ seja formada.)

22.103 O carbono forma um óxido não comum e instável de fórmula C_3O_2, chamado subóxido de carbono. O subóxido de carbono é preparado pelo uso de P_2O_5 para desidratar o ácido dicarboxílico chamado ácido malônico, o qual tem a fórmula HOOC—CH_2—COOH. **(a)** Escreva uma reação balanceada para a produção do subóxido de carbono a partir do ácido malônico. **(b)** Sugira uma estrutura de Lewis para C_3O_2. [*Dica*: a estrutura de Lewis do ácido malônico sugere quais átomos estão conectados a outros átomos.] **(c)** Usando as informações da Tabela 8.3, determine os comprimentos de ligação de C — C e C — O em C_3O_2. **(d)** Faça um esboço da estrutura de Lewis de um produto que poderia resultar da adição de 2 mols de H_2 para 1 mol de C_3O_2.

22.104 O nitrito de boro tem estrutura semelhante à da grafite com as distâncias de ligação B — N de 1,45 Å entre as camadas e uma separação de 3,30 Å entre as camadas. A altas temperaturas, BN assume forma semelhante à do diamante, porém mais dura que este. Racionalize a similaridade entre BN e o carbono elementar.

Capítulo 23

Metais e Metalurgia

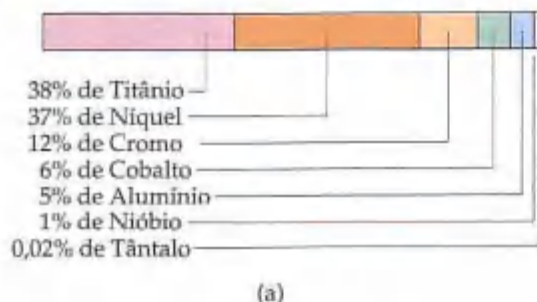



Figura 23.1 (a) Elementos metálicos empregados na construção de um motor de jato. (b) Um motor de jato moderno.

gotando, pode ser necessário no futuro processar volumes maiores de material bruto de qualidade mais baixa. Em decorrência, a extração dos compostos e elementos que precisamos custaria mais tanto em energia quanto em termos de impacto ambiental.

Minerais

Com exceção do ouro e dos metais do grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt), a maioria dos elementos metálicos é encontrada na natureza em compostos inorgânicos sólidos chamados **minerais**. A Tabela 23.1 relaciona as principais fontes minerais de vários metais comuns, três dos quais são mostrados na Figura 23.2. Observe que os minerais são identificados pelos nomes comuns em vez de seus nomes químicos. Os nomes dos minerais são geralmente baseados nos locais onde eles foram descobertos, na pessoa que os descobriu ou em algumas características como a cor. O nome *malaquita*, por exemplo, vem da palavra grega *malache*, o nome de um tipo de árvore cujas folhas são da cor do mineral.

Figura 23.2 Três minerais comuns: (a) calcopirita, (b) rutilo (em uma matriz de quartzo) e (c) cinabre.

TABELA 23.1 Principais fontes minerais de alguns metais comuns

Metal	Mineral	Composição
Alumínio	Bauxita	Al_2O_3
Cromo	Cromita	$FeCr_2O_4$
Cobre	Calcocita	Cu_2S
	Calcopirita	$CuFeS_2$
	Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$
Ferro	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Chumbo	Galena	PbS
Manganês	Pirolusita	MnO_2
Mercúrio	Cinnabar	HgS
Molibdênio	Molibdenita	MoS_2
Estanho	Cassiterita	SnO_2
Titânio	Rutilo	TiO_2
	Ilmenita	$FeTiO_3$
Zinco	Esfalerita	ZnS

ATIVIDADE
Fontes minerais

Comercialmente, as fontes mais importantes de metais são os minerais de óxido, sulfeto e carbonato. Os minerais de silicato (Seção 22.10) são muito abundantes, mas geralmente são difíceis de concentrar e reduzir. Portanto, a maioria dos silicatos não são fontes econômicas de metais.

Metalurgia

A **metalurgia** é a ciência e a tecnologia de extração de metais a partir de suas fontes naturais e de sua preparação para uso prático. Ela geralmente envolve várias etapas: (1) mineração, (2) concentração do minério ou de outra forma de prepará-lo para tratamento adicional, (3) redução do minério para obter o metal livre, (4) refinamento ou purificação do metal, e (5) mistura do metal com outros elementos para modificar suas propriedades. Esse último processo produz uma *liga*, um material metálico que é composto de dois ou mais elementos (Seção 23.6).

Figura 23.3 Nessa jazida aberta de minério de ferro na Península Superior no Michigan, o minério bruto é concentrado e transformado em pelotas apropriadas para o transporte.

Depois de ser minerado, um minério é geralmente triturado e moído e a seguir tratado para concentrar o metal desejado. O estágio de concentração baseia-se nas diferenças das propriedades do mineral e no material não desejado que o acompanha, chamado *ganga*. O minério de ferro bruto, por exemplo, é enriquecido e transformado em pelotas (Figura 23.3).

Depois que um minério é concentrado, uma variedade de processos químicos é usada para obter o metal em pureza apropriada. Nas Seções 23.2 a 23.4 examinaremos alguns dos processos metalúrgicos mais comuns. Você verá que essas técnicas dependem de muitos conceitos básicos abordados anteriormente neste livro.

23.2 Pirometalurgia

Um grande número de processos metalúrgicos utilizam altas temperaturas para alterar o mineral quimicamente e para no final das contas reduzi-lo a metal livre. O uso do calor para alterar ou reduzir o mineral é chamado **pirometalurgia**. (*Piro* significa 'a alta temperatura'.)

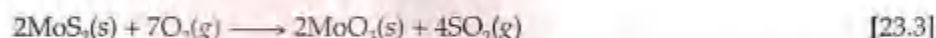
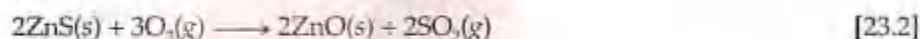
A **calcinação** é o aquecimento de um minério para realizar sua decomposição e a eliminação de um produto volátil. O produto volátil pode ser, por exemplo, CO_2 ou H_2O. Os carbonatos geralmente são calcinados para eliminar CO_2, formando óxido metálico. Por exemplo:

$$PbCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + CO_2(g) \quad [23.1]$$

A maioria dos carbonatos decompõe-se de maneira razoavelmente fácil em temperaturas na faixa de 400 °C a 500 °C, apesar de $CaCO_3$ necessitar de uma temperatura de aproximadamente 1.000 °C. A maioria dos minerais hidratados perde H_2O em temperaturas na ordem de 100 a 300 °C.

A **ustulação** é um tratamento térmico que provoca reações químicas entre o minério e a atmosfera dos fornos. A ustulação pode levar à oxidação ou à redução e pode ser acompanhada pela calcinação. Um importante processo de ustulação é a oxidação dos minerais de sulfeto, nos quais o metal é convertido a óxido, como nos seguintes exemplos:

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g) \quad [23.2]$$

$$2MoS_2(s) + 7O_2(g) \longrightarrow 2MoO_3(s) + 4SO_2(g) \quad [23.3]$$

O minério de sulfeto de um metal menos ativo, como o mercúrio, pode ser ustulado no metal livre:

$$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow Hg(g) + SO_2(g) \quad [23.4]$$

Em muitas instâncias o metal livre pode também ser obtido ao se usar uma atmosfera redutora durante a ustulação. O monóxido de carbono fornece uma atmosfera desse tipo, e é normalmente usado para reduzir os óxidos metálicos:

$$PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(l) + CO_2(g) \quad [23.5]$$

Entretanto, esse método de redução não é sempre possível especialmente com metais ativos, que são difíceis de reduzir.

A **fusão** é um processo em que os materiais formados durante as reações químicas são separados em duas ou mais camadas. A fusão geralmente envolve um estágio de calcinação no mesmo forno. Dois dos importantes tipos de camadas formadas no fundidor são metais fundidos e escória. O metal fundido pode consistir quase inteiramente em um único metal, ou ele pode ser uma solução de dois ou mais metais.

A **escória** consiste principalmente em minerais de silicato fundidos, com aluminatos, fosfatos e outros compostos iônicos como constituintes. Uma escória é formada quando um óxido metálico básico, como a CaO, reage a altas temperaturas com sílica fundida (SiO_2):

$$CaO(l) + SiO_2(l) \longrightarrow CaSiO_3(l) \quad [23.6]$$

As operações pirometalúrgicas podem envolver não apenas a concentração e redução de um mineral, mas também o refinamento do metal. O **refinamento** é o tratamento de um produto metálico relativamente impuro e bruto a partir de um processo metalúrgico para melhorar sua pureza e para definir melhor sua composição. Algumas vezes o objetivo do processo de refinamento é a obtenção do metal em sua forma pura. Entretanto, o objetivo pode também ser produzir uma mistura com composição bem definida, como na produção de aços a partir do ferro bruto.

Pirometalurgia do ferro

A mais importante operação pirometalúrgica é a redução do ferro. O ferro está presente em muitos minerais diferentes, mas as mais importantes fontes são dois minerais de óxido de ferro — a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4). À medida que os depósitos de mais alto grau desses minerais têm se exaurido, os minérios de grau mais baixo têm sido abertos. A *taconita*, que consiste em sílica finamente triturada com proporções variáveis de hematita e magnetita, tem aumentado em importância como uma fonte de ferro da grande Cordilheira Mesabi, localizada a oeste do Lago Superior.

A redução dos óxidos de ferro podem ser realizadas em um *alto-forno*, como ilustrado na Figura 23.4. Um alto-forno é basicamente um reator químico enorme capaz de operação contínua. Os maiores fornos têm mais de 60 m de altura e 14 m de largura. Quando operando com capacidade total, eles produzem até 10 mil toneladas de ferro por dia.

O alto-forno é carregado até o topo com uma mistura de minério de ferro, coque e calcário. Coque é carvão aquecido na ausência de ar para eliminar os componentes voláteis. Ele tem aproximadamente de 85 a 90% de carbono. O coque serve como combustível, produzindo calor à medida que é queimado na parte mais baixa do forno. Também é fonte dos gases redutores CO e H_2. O calcário ($CaCO_3$) funciona como fonte do óxido básico CaO, que reage com silicatos e outros componentes do minério para formar a escória. O ar, que entra no alto-forno na base após o pré-aquecimento, também é uma importante matéria-prima; ele é necessário para a combustão do co-

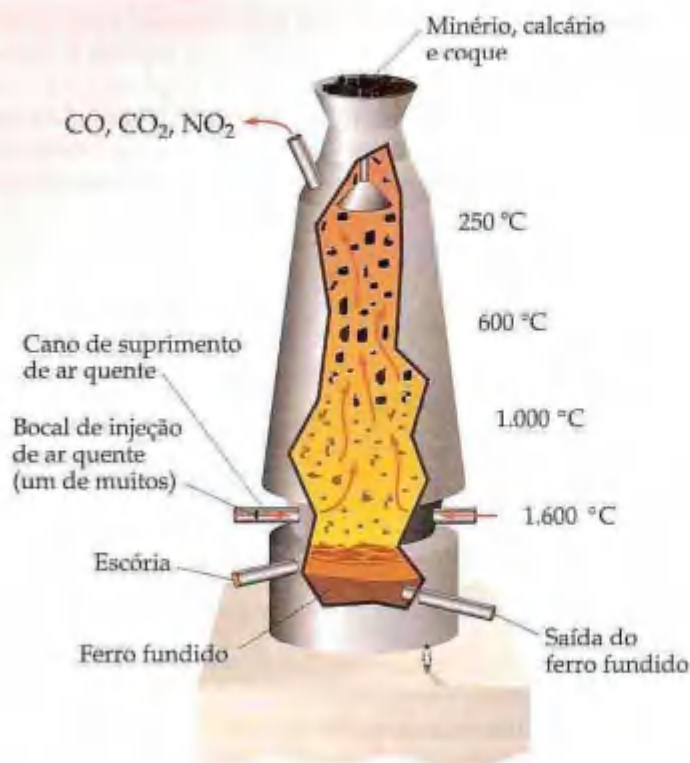
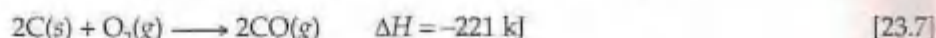
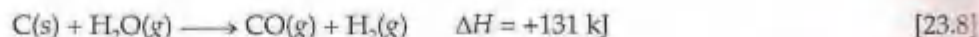



Figura 23.4 Alto-forno usado para a redução do minério de ferro. Observe o aumento das temperaturas à medida que os materiais passam para baixo através do forno.

que. A produção de 1 kg de ferro bruto, chamado *ferro gusa*, necessita de aproximadamente 2 kg de minério, 1 kg de coque, 0,3 kg de calcário e 1,5 kg de ar.

No forno o oxigênio reage com o carbono no coque para formar monóxido de carbono:

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) \qquad \Delta H = -221 \text{ kJ} \qquad [23.7]$$

O vapor de água presente no ar também reage com o carbono, formando tanto monóxido de carbono quanto hidrogênio:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = +131 \text{ kJ} \qquad [23.8]$$

A reação do coque com o oxigênio é exotérmica e fornece calor para a operação do forno, enquanto sua reação com vapor de água é endotérmica. A adição de vapor de água ao ar fornece, assim, um meio de controlar a temperatura do forno.

Na parte superior do forno, o calcário decompõe-se para formar CaO e CO_2. Aqui, também, os óxidos de ferro são reduzidos por CO e H_2. Por exemplo, as reações importantes para Fe_3O_4 são:

$$Fe_3O_4(s) + 4CO(g) \longrightarrow 3Fe(s) + 4CO_2(g) \qquad \Delta H = -15 \text{ kJ} \qquad [23.9]$$

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \longrightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(g) \qquad \Delta H = +150 \text{ kJ} \qquad [23.10]$$

A redução de outros elementos presentes no minério também ocorre nas partes mais quentes do forno, onde o carbono é o principal agente redutor.

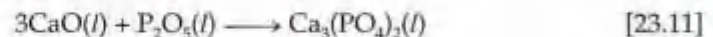
O ferro fundido é coletado na base do forno, como mostrado na Figura 23.4. É revestido com camada de escória fundida formada pela reação de CaO com a sílica presente no minério (Equação 23.6). A camada de escória sobre o ferro fundido ajuda a protegê-lo da reação com o ar que entra. Periodicamente o forno é sangrado para liberar a escória e o ferro fundido. O ferro produzido no forno pode ser fundido em lingotes. Entretanto, a maior parte é usada diretamente na fabricação de aço. Para esse propósito, ele é transportado, enquanto ainda líquido, para as usinas de aço (Figura 23.5). A produção de ferro gusa usando alto-forno tem diminuído nos tempos atuais por causa dos processos de redução alternativos e do uso crescente de restos de ferro na usina de aço. Os altos-fornos, todavia, permanecem como meio significativo de redução de óxidos de ferro.

Figura 23.5 O ferro sendo derramado para transporte para um conversor básico de oxigênio. Os fabricantes de aço convertem o ferro em aço adicionando aço em fragmentos e outros metais como agentes de ligamento.

Formação do aço

O aço é uma liga de ferro. A produção de ferro a partir de seu minério é um processo de redução química que resulta em um ferro bruto contendo muitas impurezas indesejáveis. O ferro de um alto-forno normalmente contém de 0,6 a 1,2% de silício, 0,4 a 2,0% de manganês e quantidades menores de fósforo e enxofre. Além disso, existe uma quantidade considerável de carbono dissolvido. Na produção do aço esses elementos de impurezas são removidos pela oxidação em um recipiente chamado *conversor*. Em usinas de aço modernas, o agente oxidante é O_2 puro ou O_2 diluído com argônio. O ar não pode ser usado diretamente como fonte de O_2 porque N_2 reage com o ferro fundido para formar nitrito de ferro, que faz com que o aço se torne quebradiço.

Uma visão transversal do projeto de um conversor aparece na Figura 23.6. Nesse conversor O_2, diluído com argônio, é soprado diretamente no metal fundido. O oxigênio reage exotermicamente com carbono, silício e muitas impurezas metálicas, reduzindo as concentrações desses elementos no ferro. O carbono e o enxofre são expelidos como gases CO e SO_2, respectivamente. O silício é oxidado a SiO_2 e adiciona-se a qualquer escória que possa estar presente inicialmente no metal fundido. Os óxidos metálicos reagem com SiO_2 para formar silicatos. A presença de uma escória básica também é importante para a remoção do fósforo:

$$3CaO(l) + P_2O_5(l) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(l) \quad [23.11]$$

Aproximadamente todo o O_2 soprado dentro do conversor é consumido nas reações de oxidação. Pelo monitoramento das concentrações de O_2 no gás saindo do conversor, é possível dizer quando a oxidação está praticamente completa. A oxidação das impurezas presentes no ferro normalmente necessitam de cerca de 20 minutos. Quando a composição desejada for atingida, os conteúdos do conversor são drenados para dentro de uma concha grande. Para produzir o aço com vários tipos de propriedades, os elementos da liga são adicionados à medida que a concha é preenchida. A mistura ainda fundida é, a seguir, derramada dentro dos moldes, onde se solidifica.

23.3 Hidrometalurgia

As operações pirometalúrgicas necessitam de grandes quantidades de energia e, geralmente, são uma fonte de poluição atmosférica, sobretudo pelo dióxido de enxofre. Para alguns metais, outras técnicas têm sido desenvolvidas nas quais o metal é extraído de seus minérios por meio de reações aquosas. Esses processos são chamados **hidrometalurgia** (*hidro* significa 'água').

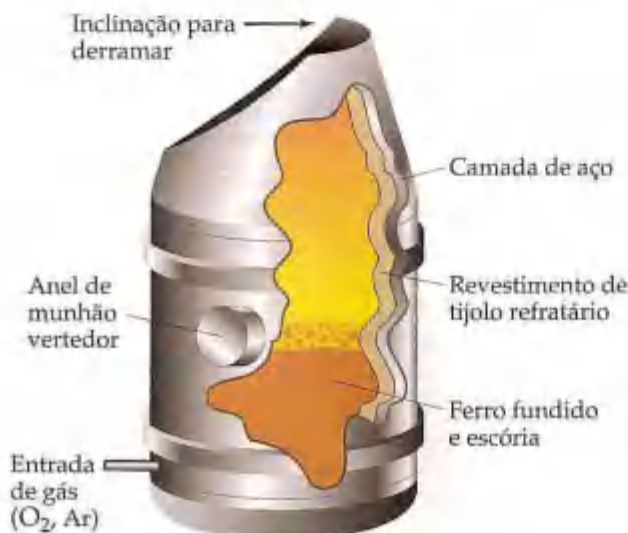



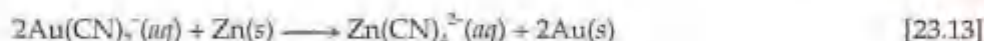
Figura 23.6 Conversor para refinamento do ferro. Uma mistura de oxigênio e argônio é soprada por meio de ferro fundido e escória. O calor gerado pela oxidação das impurezas mantém a mistura no estado fundido. Quando a composição desejada é atingida, o conversor é inclinado para derramar o conteúdo.

O processo hidrometalúrgico mais importante é a **lixiviação**, na qual o composto desejado contendo o metal é dissolvido seletivamente. Se o composto for solúvel em água, esta em si é um agente lixiviador apropriado. Mais comumente, o agente lixiviador é uma solução aquosa de um ácido, base ou sal. Geralmente o processo de dissolução envolve a formação de um íon complexo. (Seção 17.5) Como exemplo, podemos considerar a lixiviação do ouro.

Como observado no quadro "Um olhar mais de perto" da Seção 4.4, o ouro metálico é em geral encontrado relativamente puro na natureza. Como os depósitos concentrados de ouro elementar têm sido exauridos, fontes de grau mais baixo têm se tornado mais importantes. O ouro de minérios de grau mais baixo pode ser concentrado quando se coloca o minério triturado em lajes de concreto grandes e se borrifa uma solução de NaCN sobre ele. Na presença de CN^- e ar, o ouro é oxidado, formando o íon estável $Au(CN)_2^-$, solúvel em água:

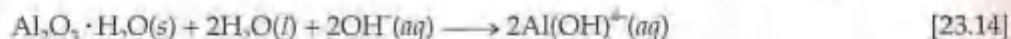
$$4Au(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4Au(CN)_2^-(aq) + 4OH^-(aq) \quad [23.12]$$

Depois que um íon metálico é lixiviado seletivamente de seu minério, ele é precipitado da solução como metal livre ou como um composto iônico insolúvel. O ouro, por exemplo, é obtido a partir de seu complexo cianeto pela redução com zinco em pó:

$$2Au(CN)_2^-(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn(CN)_4^{2-}(aq) + 2Au(s) \quad [23.13]$$

Hidrometalurgia do alumínio

Entre os metais, o alumínio só perde para o ferro no uso comercial. A produção mundial de alumínio é de aproximadamente $1,5 \times 10^{10}$ kg (15 milhões de toneladas) por ano. O mais útil mineral de alumínio é a *bauxita*, na qual Al está presente como óxidos hidratados, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. O valor de x varia, dependendo do mineral em particular presente. Em virtude de os depósitos de bauxita nos Estados Unidos serem limitados, a maioria do mineral usado na produção de alumínio deve ser importada.

As principais impurezas encontradas na bauxita são SiO_2 e Fe_2O_3. É essencial separar Al_2O_3 dessas impurezas antes que o metal possa ser recuperado por redução eletroquímica, como descrito na Seção 23.4. O processo usado para purificar a bauxita, chamado **processo de Bayer**, é um procedimento hidrometalúrgico. O mineral é primeiro triturado e moído, depois digerido em uma solução aquosa concentrada de NaOH, em torno de 30% em massa de NaOH, a uma temperatura na faixa de 150 °C a 230 °C. Uma pressão suficiente, até 30 atm, é mantida para prevenir a ebulição. Al_2O_3 dissolve-se nessa solução, formando o íon complexo aluminato, $Al(OH)_4^-$:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2Al(OH)^{4-}(aq) \quad [23.14]$$

Os óxidos de ferro(III) não se dissolvem na solução fortemente básica. Essa diferença no comportamento dos compostos de ferro e alumínio origina-se porque Al^{3+} é anfótero, enquanto o íon Fe^{3+} não. (Seção 17.5) Portanto, a solução de aluminato pode ser separada dos sólidos contendo ferro por filtração. O pH da solução é reduzido, fazendo com que o hidróxido de alumínio se precipite.

Depois que o hidróxido de alumínio precipitado é filtrado, ele é calcinado na preparação para a eletrorredução do metal. A solução recuperada da filtração é reconcentrada de tal forma que possa ser usada novamente. Esse objetivo é atingido pelo aquecimento para evaporar a água da solução, procedimento que requer mais energia e é a parte mais cara do processo de Bayer.

23.4 Eletrometalurgia

Muitos processos usados para reduzir minerais metálicos ou metais refinados são baseados na eletrólise. (Seção 20.9) Coletivamente esses processos são chamados **eletrometalurgia**. Os procedimentos eletrometalúrgicos podem ser muito diferenciados de acordo com o fato de se envolver eletrólise de sal fundido ou de solução aquosa.

Os métodos eletrolíticos são importantes para a obtenção de metais mais ativos, como sódio, magnésio e alumínio. Esses metais não podem ser obtidos a partir de soluções aquosas porque a água é reduzida mais facilmente que os íons metálicos. Os potenciais-padrão de redução da água sob condições tanto ácida quanto básica são mais positivos que os de Na^+ ($E^\circ_{red} = -2,71$ V), Mg^{2+} ($E^\circ_{red} = -2,37$ V) e Al^{3+} ($E^\circ_{red} = -1,66$ V):

$$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ_{red} = 0,00 \text{ V} \quad [23.15]$$

$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ_{red} = -0,83 \text{ V} \quad [23.16]$$

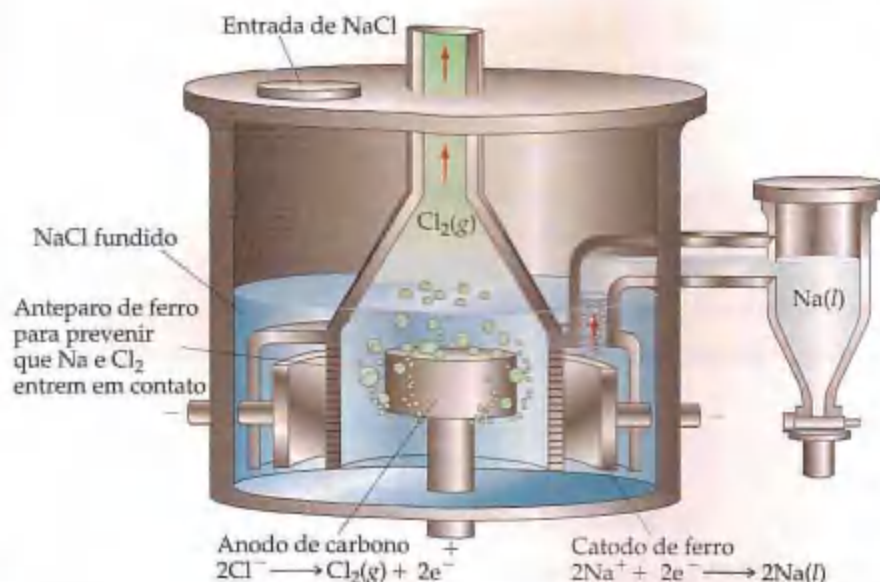



Figura 23.7 Célula de Downs usada na produção comercial de sódio.

Para formar tais metais por redução eletroquímica, conseqüentemente devemos empregar um meio de sal fundido no qual o íon metálico de interesse é a espécie mais facilmente reduzida.

Eletrometalurgia do sódio

Na preparação comercial do sódio, NaCl fundido é eletrolisado em uma célula especialmente desenvolvida, chamada **célula de Downs**, ilustrada na Figura 23.7. O cloreto de cálcio ($CaCl_2$) é adicionado para abaixar o ponto de fusão do NaCl fundido a partir do ponto de fusão normal de 804 °C para algo em torno de 600 °C. Na(l) e $Cl_2(g)$ produzido na eletrólise são mantidos de forma a não entrar em contato e formar novamente NaCl. Além disso, deve-se prevenir que Na entre em contato com o oxigênio porque o metal oxidaria rapidamente sob condições de alta temperatura da célula de reação.

Eletrometalurgia do alumínio

Na Seção 23.3 abordamos o processo de Bayer, no qual a bauxita é concentrada para produzir hidróxido de alumínio. Quando esse concentrado é calcinado a temperaturas acima de 1.000 °C, forma-se óxido anidro (Al_2O_3). O óxido anidro de alumínio funde-se acima de 2.000 °C. Essa temperatura é muito alta para permitir seu uso como um meio fundido para a formação eletrolítica do alumínio livre. O processo eletrolítico usado comercialmente para produzir alumínio é conhecido como **processo de Hall**, que recebe esse nome em homenagem a seu inventor, Charles M. Hall (veja o quadro "Um olhar mais de perto" nesta seção). Al_2O_3 purificado é dissolvido em um condutor eficiente de corrente elétrica. Um diagrama esquemático da célula de eletrólise é mostrado na Figura 23.8. Tubos de grafite usados como anodos e consumidos no processo de eletrólise. As reações do eletrodo são como seguem:

$$\text{Anodo:} \quad C(s) + 2O^{2-}(l) \longrightarrow CO_2(g) + 4e^- \qquad [23.17]$$

$$\text{Catodo:} \quad 3e^- + Al^{3+}(l) \longrightarrow Al(l) \qquad [23.18]$$

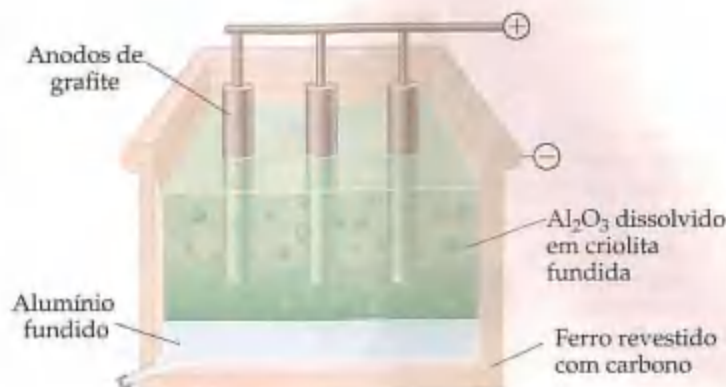
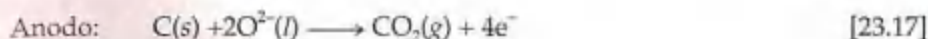



Figura 23.8 Célula de eletrólise típica do processo de Hall para formar metal alumínio por redução. Como o alumínio fundido é mais denso que a mistura de criolita (Na_3AlF_6) e Al_2O_3, o metal é coletado no fundo da célula.

Figura 23.9 Quantidades de bauxita, criolita, grafite e energia necessárias para produzir 1.000 kg de alumínio.

ATIVIDADE
Eletrólise

As quantidades de matéria-prima e energia necessárias para produzir 1.000 kg de alumínio metálico a partir da bauxita por esse procedimento estão resumidas na Figura 23.9.

Eletrorrefinamento do cobre

O cobre é muito utilizado para fazer fiação elétrica e em outras aplicações que utilizam alta condutividade elétrica. O cobre bruto, em geral obtido por métodos pirometalúrgicos, não é apropriado para satisfazer às aplicações elétricas porque suas impurezas diminuem enormemente a condutividade elétrica do metal.

A purificação do cobre é realizada por eletrólise, como ilustrado na Figura 23.11. Grandes placas de cobre bruto funcionam como anodos na célula, e folhas finas de cobre puro funcionam como catodos. O eletrólito consiste em uma solução ácida de $CuSO_4$. A aplicação de uma voltagem apropriada aos eletrodos provoca a oxidação de cobre metálico no anodo e a redução de Cu^{2+} para formar cobre metálico no catodo. Essa estratégia pode ser usada porque o cobre é tanto oxidado quanto reduzido mais facilmente que a água. A facilidade relativa de redução de Cu^{2+} e água é vista quando se comparam seus potenciais-padrão de redução:

Um olhar mais de perto Charles M. Hall

Charles M. Hall (Figura 23.10) começou a trabalhar no problema de redução do alumínio por volta de 1885, depois que ficou sabendo, por um professor, da dificuldade de reduzir minérios de metais muito ativos. Antes do desenvolvimento de seu processo eletrolítico, o alumínio era obtido por meio de redução química usando sódio ou potássio como agente redutor. Como o procedimento tinha um custo muito alto, o alumínio metálico também era muito caro. Em 1852, o custo do alumínio era 545 dólares por libra, muito mais caro que o ouro. Durante a Exposição de Paris de 1855, o alumínio foi exibido como um metal raro, apesar de ele ser o terceiro metal mais abundante da crosta terrestre.

Hall, que tinha 21 anos quando começou sua pesquisa, utilizou equipamentos feitos à mão e emprestados em seus estudos, bem como uma casa de madeira próxima a sua residência como laboratório. Em aproximadamente um ano ele foi capaz de resolver o problema da redução do alumínio. Seu procedimento consistia em encontrar um composto iônico que pudesse ser fundido para formar um meio condutor que dissolvesse Al_2O_3, mas não interferisse nas reações de eletrólise. O mineral criolita (Na_3AlF_6), relativamente raro, encontrado na Groenlândia, satisfazia a esses critérios. Ironicamente, Paul Héroult, que tinha a mesma idade de Hall, fez semelhante descoberta na França aproximadamente na mesma época. Como resultado da pesquisa de Hall e Héroult, a produção em larga escala de alumínio tornou-se comercialmente viável, e o alumínio passou a ser um metal comum e conhecido.

Figura 23.10 Charles M. Hall (1863–1914) quando jovem.

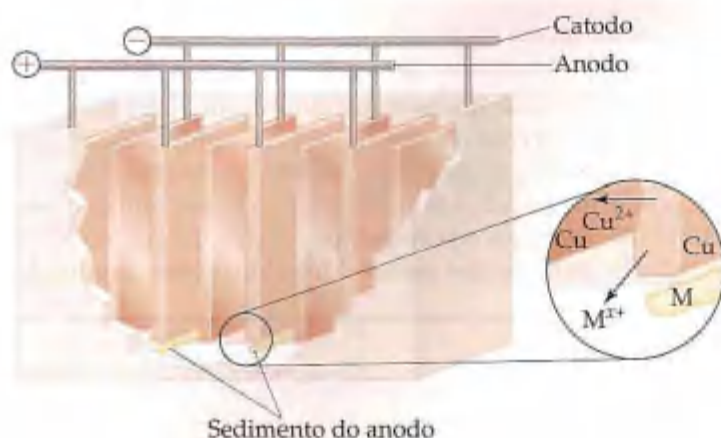
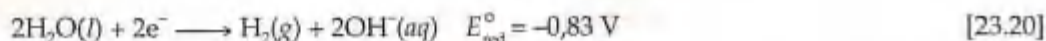
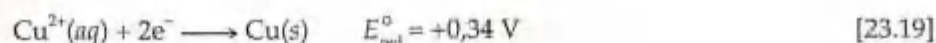



Figura 23.11 Célula eletrolítica para o refinamento do cobre. À medida que o anodo se dissolve, os catodos nos quais o metal puro é depositado crescem.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{red} = +0,34\ V \qquad [23.19]$$

$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \qquad E^\circ_{red} = -0,83\ V \qquad [23.20]$$

As impurezas do anodo de cobre incluem chumbo, zinco, níquel, arsênio, selênio, telúrio e vários outros metais preciosos, inclusive ouro e prata. As impurezas metálicas mais ativas que o cobre são oxidadas rapidamente no anodo, mas não se incrustam no catodo porque seus potenciais de redução são mais negativos que o potencial para Cu^{2+}. Entretanto, metais menos ativos não são oxidados no anodo. Em vez disso, são coletados abaixo do anodo como sedimento coletado e processado para recuperar metais valiosos. Os sedimentos das células de refinamento de cobre fornecem um quarto da produção de prata dos Estados Unidos e um oitavo da produção de ouro dos Estados Unidos.

COMO FAZER 23.1

O níquel é uma das principais impurezas do cobre bruto que está sujeito ao eletrorrefinamento. O que acontece com esse níquel durante o processo eletrolítico?

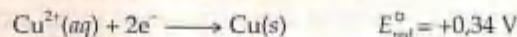
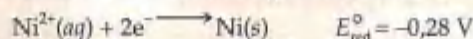
Solução

Análise: pede-se determinar se o níquel pode ser oxidado no anodo e reduzido no catodo durante o eletrorrefinamento do cobre.

Planejamento: precisamos comparar os potenciais-padrão de redução de Ni^{2+} e de Cu^{2+}. Quanto mais negativo o potencial de redução, menos facilmente o íon é reduzido, porém mais facilmente o metal é oxidado. (Seção 20.4)

Resolução: o potencial-padrão de redução para Ni^{2+} é mais negativo que o potencial para Cu^{2+}:

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E^\circ_{red} = -0,28\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{red} = +0,34\ V$$

Como resultado, o níquel é mais facilmente oxidado que o cobre, supondo condições-padrão. Apesar de não termos as condições-padrão na célula eletrolítica, esperamos todavia que o níquel seja preferencialmente oxidado no anodo. Como a redução de Ni^{2+} ocorre menos facilmente que a redução de Cu^{2+}, Ni^{2+} acumula-se na solução eletrolítica, enquanto Cu^{2+} é reduzido no catodo. Após um período, é necessário reciclar a solução eletrolítica para remover as impurezas de íons metálicos acumuladas, como Ni^{2+}.

PRATIQUE

O zinco é outra impureza comum no cobre. Usando os potenciais-padrão de redução, determine se o zinco acumulará no sedimento do anodo ou na solução eletrolítica durante o eletrorrefinamento do cobre.

Resposta: ele é encontrado na solução eletrolítica porque o potencial-padrão de redução de Zn^{2+} é mais negativo que o potencial de Cu^{2+}.

23.5 Ligação metálica

A abordagem de metalurgia tem nos restringido à discussão dos métodos empregados para a obtenção de metais na forma pura. A metalurgia está também preocupada com o entendimento das propriedades dos metais e com o desenvolvimento de novos materiais úteis. Como em qualquer ramo da ciência e engenharia, a capacidade de obter avanços está ligada ao entendimento das propriedades fundamentais dos sistemas com os quais trabalhamos. Em várias partes deste livro temos nos referido às diferenças no comportamento físico e químico entre metais e não-metais. Vamos agora considerar as propriedades distintas dos metais e relacionar essas propriedades a um modelo de ligação metálica.

Propriedades físicas dos metais

Você provavelmente já segurou um pedaço de fio de cobre ou um ferrolho de ferro. Talvez você nunca tenha visto a superfície de um pedaço de sódio metálico recentemente cortado. Essas substâncias, apesar de distintas umas das outras, compartilham determinadas similaridades que nos permitem classificá-las como metálica. Uma superfície metálica limpa tem lustre característico. Além disso, os metais que podemos manusear com as mãos descobertas dão uma sensação fria característica relacionada com a alta condutividade térmica deles. Os metais também têm altas condutividades elétricas; a corrente elétrica flui facilmente por deles. O fluxo de corrente ocorre sem qualquer deslocamento de átomos dentro da estrutura metálica e deve-se ao fluxo de elétrons no metal. A condutividade térmica de um metal geralmente compara-se a sua condutividade elétrica. A prata e o cobre, por exemplo, que possuem as condutividades elétricas mais altas entre os elementos, também possuem as mais altas condutividades térmicas. Essa observação sugere que os dois tipos de condutividade têm a mesma origem nos metais, que abordaremos em breve.

Muitos metais são *maleáveis*, o que significa que podem ser moldados em folhas finas e *dúcteis* — ou seja, podem ser transformados em fios (Figura 23.12). Essas propriedades indicam que os átomos são capazes de deslizar uns em relação aos outros. Os sólidos iônicos ou cristais da maioria dos compostos covalentes não exibem tal comportamento. Esses tipos de sólidos são geralmente quebradiços e racham com facilidade. Considere, por exemplo, a diferença entre deixar cair um cubo de gelo e um bloco de alumínio em um chão de concreto.

Muitos metais formam estruturas sólidas nas quais os átomos estão arranjados como esferas que formam um agrupamento compacto. O cobre, por exemplo, possui uma estrutura de empacotamento denso cúbico, na qual cada átomo de cobre está em contato com 12 outros átomos de cobre. (Seção 11.7) O número de elétrons na camada de valência disponível para a formação da ligação é insuficiente para um átomo de cobre formar uma ligação de par de elétrons com cada um de seus vizinhos. Se cada átomo tem de compartilhar seus elétrons ligantes com todos os seus vizinhos, esses elétrons devem ser capazes de mover-se de uma região de ligação para outra.

Figura 23.12 Folha de ouro (esquerda) e fio de cobre (direita) demonstram a maleabilidade e a ductibilidade características dos metais, respectivamente.

Modelo de mar de elétrons para a ligação metálica

Um modelo muito simples que explica algumas das mais importantes características dos metais é o *modelo de mar de elétrons*. Nesse modelo o metal é visualizado como uma rede de cátions metálicos em um 'mar' de elétrons de valência, como ilustrado na Figura 23.13. Os elétrons estão confinados ao metal por meio de atrações eletrostáticas aos cátions; eles estão uniformemente distribuídos pela estrutura. Entretanto, os elétrons são móveis e nenhum elétron individual está confinado a qualquer íon metálico específico. Quando um fio metálico é conectado aos terminais de uma bateria, os elétrons fluem pelo metal no sentido do terminal positivo para dentro do metal a partir da bateria no terminal negativo. A alta condutividade térmica dos metais também é explicada pela mobilidade dos elétrons, que permite a rápida transferência de energia cinética pelo sólido. A habilidade dos metais em deformar (suas maleabilidade e ductilidade) pode ser explicada pelo fato de os átomos metálicos formarem ligações com muitos vizinhos. As variações nas posições dos átomos realizadas no remodelamento do metal são parcialmente acomodadas pela redistribuição dos elétrons.

Figura 23.13 Ilustração esquemática do modelo de mar de elétrons. Cada esfera é um íon metálico carregado positivamente.

TABELA 23.2 Pontos de fusão de alguns metais de transição

	Grupo 3B	Grupo 6B	Grupo 8B
Metal	Sc	Cr	Ni
Ponto de fusão (°C)	1.541	1.857	1.455
Metal	Y	Mo	Pd
Ponto de fusão (°C)	1.522	2.617	1.554
Metal	La	W	Pt
Ponto de fusão (°C)	918	3.410	1.772

Entretanto, o modelo de mar de elétrons não explica adequadamente todas as propriedades. De acordo com o modelo, por exemplo, a força da ligação entre os átomos metálicos deveria aumentar à medida que o número de elétrons de valência aumenta, resultando em um correspondente aumento nos pontos de fusão. Entretanto, os metais do grupo 6B (Cr, Mo, W), que estão no centro dos metais de transição, têm os mais altos pontos de fusão em seus respectivos períodos. Os pontos de fusão em qualquer lado do centro são mais baixos (Tabela 23.2), o que implica que a força da ligação metálica primeiro aumenta com o aumento do número de elétrons e depois diminui. Tendências similares são vistas nas outras propriedades físicas dos metais, como calor de fusão, dureza e ponto de ebulição.

Para explicar algumas das propriedades dos metais, precisamos de um modelo mais refinado que o modelo de mar de elétrons para descrever a ligação metálica. Obtemos um modelo melhor aplicando os conceitos de teoria do orbital molecular aos metais. (Seções 9.7 e 9.8)

Modelo do orbital molecular para os metais

Considerando as estruturas das moléculas como benzeno, vimos que em alguns casos os elétrons estão deslocalizados, ou distribuídos, sobre vários átomos. (Seção 11.8) A ligação nos metais pode ser pensada de maneira similar. Os orbitais atômicos de valência em um átomo metálico superpõem-se com os dos vários vizinhos mais próximos, que por sua vez se superpõem com orbitais atômicos em outros átomos.

Vimos na Seção 9.7 que a superposição de orbitais atômicos leva à formação de orbitais moleculares. O número de orbitais moleculares é igual ao número de orbitais atômicos que se superpõem. Em um metal o número de orbitais atômicos que interagem ou superpõem-se é muito grande. Portanto, o número de orbitais atômicos também é muito grande. A Figura 23.14 mostra esquematicamente o que acontece à medida que um número maior de átomos metálicos unem-se para formar orbitais moleculares. À medida que a superposição dos orbitais atômicos ocorre, formam-se combinações de orbitais atômicos moleculares ligantes e antiligantes. As energias desses orbitais moleculares localizam-se em intervalos pouco espaçados na faixa de energia entre os orbitais de mais alta e mais baixa energia. Conseqüentemente, a interação de todos os orbitais atômicos de valência de cada átomo metálico com os orbitais dos átomos metálicos adjacentes dá origem a um grande número de orbitais moleculares que se estendem sobre toda a estrutura metálica. As separações de energia entre esses orbitais metálicos são tão minúsculas que, para todos os efeitos práticos, podemos pensar nos orbitais como formando uma *banda* contínua de estados de energia permitidos, chamados *banda de energia*, como mostrado na Figura 23.14.

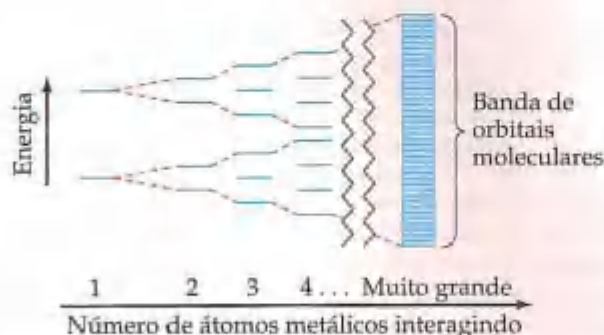



Figura 23.14 Ilustração esquemática de como o número de orbitais moleculares aumenta e seus espaçamentos de energia diminuem à medida que o número de átomos interagindo aumenta. Nos metais essas interações formam uma *banda* aproximadamente contínua de orbitais moleculares deslocalizados por toda a rede metálica. O número de elétrons disponível não preenche completamente esses orbitais.

Um olhar mais de perto Isolantes e semicondutores

Um sólido exibe caráter metálico porque tem uma banda de energia parcialmente preenchida, como mostrado na Figura 23.15(a); existem mais orbitais moleculares na banda do que são necessários para acomodar todos os elétrons ligantes da estrutura. Assim, um elétron excitado pode mover-se facilmente para um orbital próximo de mais alta energia. Entretanto, em alguns sólidos, como o diamante, os elétrons preenchem completamente os níveis permitidos em uma banda. Quando aplicamos a teoria do orbital molecular ao diamante, conseqüentemente, encontramos que as bandas permitidas de energias são como mostradas na Figura 23.15(b). Os orbitais atômicos 2*s* e 2*p* combinam-se para formar duas bandas de energia, cada uma das quais acomoda quatro elétrons por átomo de carbono. Uma delas está completamente preenchida com elétrons. A outra está completamente vazia. Existe uma grande diferença de energia entre as duas bandas. Como não existe orbital vago facilmente disponível para o qual os elétrons de energia mais alta podem mover-se sob a influência de um potencial elétrico aplicado, o diamante é um mau condutor elétrico. Os sólidos nos quais as bandas de energia estão completamente preenchidas ou completamente vazias são *isolantes* elétricos.

O silício e o germânio têm estruturas eletrônicas semelhantes à do diamante. Entretanto, a diferença de energia entre as bandas preenchida e vazia diminui à medida que passamos do carbono (diamante) para o silício e para o germânio, como visto na Tabela 23.3. Para o silício e o germânio, a diferença de energia é pequena em número suficiente para que, a temperaturas ordinárias, poucos elétrons tenham energia suficiente para pular da banda preenchida (chamada *banda de valência*) para a banda vazia (chamada *banda de condução*). Como resultado, existem alguns orbitais vazios na banda de valência, permitindo a condutividade elétrica. Os elétrons na banda de energia superior também servem como transportadores de corrente elétrica. Em conseqüência, o silício e o germânio são *semicondutores*, sólidos com condutividades elétrica entre as dos metais e as dos isolantes. Outras substâncias, como o arseneto de gálio (GaAs), também comportam-se como semicondutores.

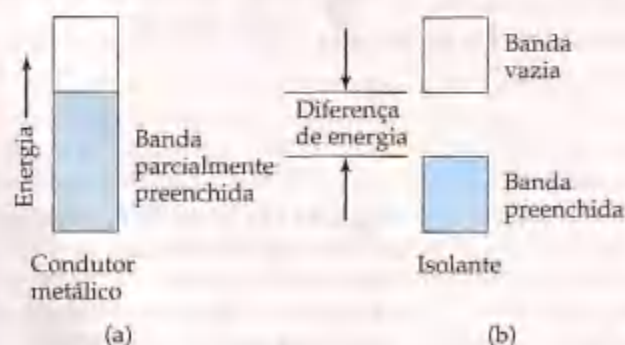



Figura 23.15 Os condutores metálicos têm bandas de energia parcialmente preenchidas, como mostrado em (a). Os isolantes têm bandas de energia preenchidas ou vazias, como em (b).

TABELA 23.3 Diferenças de energia no diamante, no silício e no germânio

Elemento	Diferença de energia (kJ/mol)
C	502
Si	100
Ge	67

A condutividade elétrica de um semicondutor ou isolante pode ser modificada adicionando-se pequenas quantidades de outras substâncias. Esse processo, chamado *dopagem*, faz com que o sólido tenha poucos ou muitos elétrons para preencher a banda de valência. Considere o que acontece ao silício quando uma pequena quantidade de fósforo ou outro elemento do grupo 5A é adicionada. Os átomos de fósforo substituem o silício em posições aleatórias na estrutura. Entretanto, o fósforo possui cinco elétrons de valência por átomo, comparado com os quatro para o silício. Não existe espaço para esses elétrons extras na banda de valência. Eles devem em decorrência ocupar a banda de condutividade, como ilustrado na Figura 23.16. Esses elétrons de mais alta energia têm acesso aos muitos orbitais vagos na banda de energia que ocupam e servem como transportadores de corrente elétrica (Figura 23.16(b)). Dessa maneira, silício dopado com fósforo é chamado semicondutor do *tipo n*, porque essa dopagem introduz carga *n*egativa extra (elétrons) dentro do sistema.

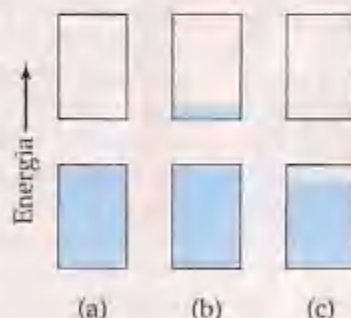



Figura 23.16 O efeito da dopagem na ocupação dos níveis de energia permitidos no silício. (a) *Silício puro*. Os elétrons do nível de valência apenas preenchem a banda de energia permitida de mais baixa energia. (b) *Silício dopado com fósforo*. O excesso de elétrons ocupa os orbitais de mais baixa energia na banda de mais alta energia de energias permitidas. Esses elétrons são capazes de conduzir corrente. (c) *Silício dopado com gálio*. Não existem elétrons em número suficiente para ocupar completamente os orbitais da banda permitida de mais baixa energia. A presença de orbitais vagos nessa banda permite que a corrente flua.

Se o silício é dopado em vez disso com um elemento do grupo 3A, como o gálio, os átomos de Ga que substituem o silício têm um elétron a menos para satisfazer as exigências dos átomos de silício vizinhos. A banda de valência está assim preenchida de maneira incompleta, como ilustrado na Figura 23.16(c). Sob a influência de um campo aplicado, os elétrons podem mover-se dos orbitais moleculares ocupados para aqueles poucos que estão vazios na banda de valência. Um semicondutor formado pela dopagem de silício com um elemento do grupo 3A é chamado semicondutor do *tipo p* porque essa dopagem cria sítios vagos de elétrons que podem ser imaginados como buracos positivos no sistema. A indústria de dispositivos eletrônicos é baseada em circuitos integrados formados de silício ou germânio dopados com vários

Figura 23.17 Os semicondutores permitem extraordinárias miniaturizações de dispositivos eletrônicos, como ilustrado por esse computador de mão.

Os elétrons disponíveis para as ligações metálicas não preenchem completamente os orbitais moleculares disponíveis; podemos pensar na banda de energia como um recipiente para elétrons parcialmente preenchido. O preenchimento incompleto da banda de energia dá origem às propriedades metálicas características. Os elétrons nos orbitais próximos ao topo dos níveis ocupados necessitam de muito pouca energia para ser 'promovidos' para orbitais de energia ainda mais alta, que estão desocupados. Sob a influência de qualquer fonte de excitação, como um potencial elétrico aplicado ou uma absorção de energia térmica, os elétrons movimentam-se para dentro de níveis anteriormente vagos e podem se mover livremente pela rede, dando origem à condutividade elétrica e térmica.

As tendências nas propriedades dos metais de transição, como o ponto de fusão (Tabela 23.2), podem ser facilmente explicadas pelo modelo do orbital molecular. Recorde-se da descrição de orbital molecular das moléculas diatômicas do segundo período. (Seção 9.8) Metade dos orbitais moleculares era ligante, e a outra metade, antiligante. À medida que seguimos ao longo do período, a ordem de ligação geralmente aumenta até N_2, ponto no qual ela começa a diminuir. Essa tendência ocorre porque N_2 possui o número certo de elétrons para preencher completamente os orbitais moleculares ligantes enquanto deixa os orbitais moleculares antiligantes de mais alta energia vazios.

Os estados de energia que levam às bandas para os metais de transição podem de modo semelhante ser divididos grosseiramente em dois tipos: estados de baixa energia, que resultam das interações metal–metal ligantes; e os de energia mais alta, que resultam das interações metal–metal antiligantes. Os metais do grupo 6B (Cr, Mo, W) possuem o número correto de elétrons para preencher a parte da banda de energia que resulta das interações metal–metal ligantes e deixar os orbitais antiligantes metal–metal vazios. Os metais com um número de elétrons menor que os metais do grupo 6B têm menos orbitais metal–metal ligantes ocupados. Os metais com maior número de elétrons que os metais do grupo 6B têm mais orbitais metal–metal antiligantes ocupados. Em cada caso a ligação metal–metal deve ser mais fraca que as dos metais do grupo 6B, consistente com as tendências no ponto de fusão e outras propriedades. Outros fatores que não o número de elétrons (como raio atômico, carga nuclear e estrutura de empacotamento específica do metal) também têm papel na determinação das propriedades dos metais.

Esse modelo do orbital molecular de ligação metálica (ou *teoria de banda*, como também é chamada) não é tão diferente em alguns aspectos do modelo de mar de elétrons. Em ambos os modelos os elétrons estão livres para mover-se ao redor do sólido. O modelo do orbital molecular é mais quantitativo que o modelo simples de mar de elétrons; entretanto, muitas propriedades dos metais podem ser explicadas por cálculos mecânicos usando a teoria do orbital molecular.

23.6 Ligas

Uma **liga** é um material que contém mais de um elemento e tem as propriedades características dos metais. A fusão de metais é de grande importância porque é uma das maneiras primárias de modificar as propriedades dos elementos metálicos puros. Aproximadamente todos os usos comuns do ferro, por exemplo, envolvem composições de liga. O ouro puro, além disso, é muito macio para ser usado em jóias, enquanto as ligas de ouro e cobre são bastante duras. O ouro puro é de 24 quilates; a liga comum usada em jóias é de 14 quilates, significando que ela é 58%

de ouro ($\frac{14}{24}$ x 100%). Uma liga de ouro dessa composição tem dureza apropriada para ser usada em jóias. A liga pode ser amarela ou branca, dependendo dos elementos adicionados. Alguns exemplos adicionais de ligas são dados na Tabela 23.4.

TABELA 23.4 Algumas ligas comuns

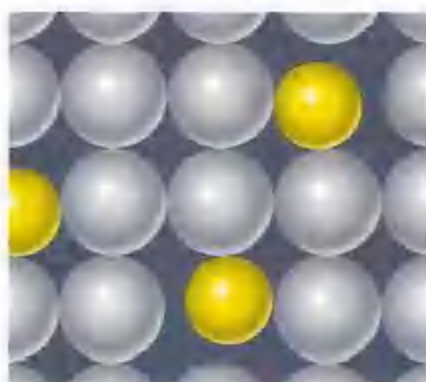
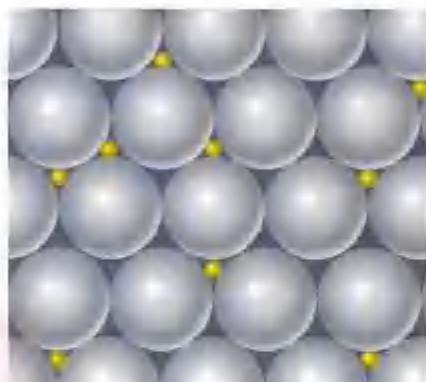
Elemento primário	Nome da liga	Composição em massa	Propriedades	Usos
Bismuto	Metal de madeira	50% de Bi, 25% de Pb, 12,5% de Sn, 12,5% de Cd	Baixo ponto de fusão (70 °C)	Fusíveis de tomadas, irrigador automático
Cobre	Latão amarelo	67% de Cu, 33% de Zn	Dúctil, aceita polimento	Itens de ferragem
Ferro	Aço inoxidável	80,6% de Fe, 0,4% de C, 18% de Cr, 1% de Ni	Resiste à corrosão	Talheres
Chumbo	Solda de chumbo	67% de Pb, 33% de Sn	Baixo ponto de fusão (275 °C)	Juntas de solda
Prata	Prata esterlina	92,5% de Ag, 7,5% de Cu	Superfície brilhante	Talheres
	Amálgama dentário	70% de Ag, 18% de Sn, 10% de Cu, 2% de Hg	Facilmente trabalhável	Obturações dentárias

(a)

(b)

Figura 23.18 Ligas (a) substitucional e (b) intersticial. As esferas azuis representam o metal hospedeiro; as esferas amarelas representam os outros componentes da liga.

As ligas podem ser classificadas como ligas de solução, ligas heterogêneas e compostos intermetálicos. As **ligas de solução** são misturas homogêneas nas quais os componentes estão dispersos aleatória e uniformemente. Os átomos do soluto podem assumir posições normalmente ocupadas pelos átomos do solvente, conseqüentemente formando uma *liga substitucional*, ou eles podem ocupar as posições intersticiais, posições nos 'buracos' entre os átomos de solvente, formando, portanto, uma *liga intersticial*. Esses tipos estão diagramados na Figura 23.18.

As ligas substitucionais são formadas quando os dois componentes metálicos têm raios atômicos similares e características de ligação química. Por exemplo, a prata e o ouro formam tal liga sobre toda a faixa de composições possíveis. Quando dois metais diferem de raio de mais de 15%, a solubilidade é mais limitada.

Para uma liga intersticial se formar, o componente presente nas posições intersticiais entre os átomos de solvente devem ter um raio covalente muito menor que os átomos do solvente. Normalmente, um elemento intersticial é um não-metal que se liga aos átomos vizinhos. A presença de ligações extras fornecidas pelo componente intersticial faz com que a rede metálica torne-se mais dura, mais forte e menos dúctil. O aço, por exemplo, é uma liga de ferro que contém até 3% de carbono. O aço é muito mais duro e mais forte que o ferro puro. O *aço doce* contém menos de 0,2% de carbono; eles são maleáveis e dúcteis e são usados para fazer cabos, pregos e correntes. O *aço médio* contém de 0,2 a 0,6% de carbono; eles são mais duros que o aço doce e são usados para fazer vigas e trilhos. O *aço de alto teor de carbono*, usado em cutelaria, ferramentas e molas, contém de 0,6 a 1,5% de carbono. Em todos esses casos, outros elementos podem ser adicionados para formar *ligas de aço*. O vanádio e o cromo podem ser adicionados para conceder força e aumentar a resistência à fadiga e à corrosão. Por exemplo, um trilho de trem de aço usado na Suécia em linhas suportando carregamentos pesados de minério contém 0,7% de carbono, 1% de cromo e 0,1% de vanádio.

Uma das mais importantes ligas de ferro é o aço inoxidável, que contém aproximadamente 0,4% de carbono, 18% de cromo e 1% de níquel. O cromo é obtido pela redução do carbono do cromito ($FeCr_2O_4$) em um forno elétrico. O produto da redução é o *ferrocromo* ($FeCr_2$), que é então adicionado na quantidade apropriada de ferro fundido que vem do con-

versor para atingir a composição do aço desejada. A razão dos elementos presentes no aço pode variar em uma faixa grande, concedendo uma variedade de propriedades físicas e químicas específicas aos materiais.

Na **liga heterogênea** os componentes não estão dispersos uniformemente. Na forma do aço conhecido como perlita, por exemplo, duas fases distintas — praticamente ferro puro e o composto Fe_3C, conhecido como cementita — estão presentes em camadas alternadas. Em geral, as propriedades das ligas heterogêneas dependem não apenas da composição mas também da maneira pela qual o sólido é formado a partir da mistura fundida. O resfriamento rápido leva a propriedades distintas daquelas que são obtidas pelo resfriamento lento.

Compostos intermetálicos

Os **compostos intermetálicos** são ligas homogêneas que têm propriedades e composições definidas. Por exemplo, o cobre e o alumínio formam um composto, $CuAl_2$, conhecido como duralumínio. Os compostos intermetálicos têm papel muito importante na sociedade moderna. O composto intermetálico Ni_3Al é o principal componente dos motores de aeronaves a jato devido a sua resistência e de sua baixa densidade. As lâminas de navalhas são geralmente revestidas com Cr_3Pt, que adiciona dureza, permitindo que a lâmina permaneça afiada por mais tempo. O composto Co_5Sm é usado nos ímãs permanentes em fones de ouvido mais leves (Figura 23.19) por causa de seu alto poder magnético por unidade de massa.

Figura 23.19 Interior de um fone de ouvido leve. A montagem pode ser pequena por causa do magnetismo muito forte da liga de Co_5Sm usada.

Esses exemplos ilustram algumas proporções não usuais de combinação de elementos. Nada do que abordamos neste livro nos levaria a supor tais composições. Entre os muitos problemas fundamentais que permanecem sem solução na química está o desenvolvimento de um bom modelo teórico para determinar as estequiometrias dos compostos intermetálicos.

23.7 Metais de transição

Muitos dos mais importantes metais da sociedade moderna são metais de transição. Os metais de transição, que ocupam o bloco *d* da tabela periódica (Tabela 23.21) incluem tais elementos conhecidos, como cromo, ferro, níquel e cobre. Eles também incluem elementos menos familiares que têm vindo a ter papéis importantes na tecnologia moderna, como os dos motores de jatos de alto desempenho, na Figura 23.1. Nesta seção consideraremos algumas das propriedades físicas e químicas dos metais de transição.

Um olhar mais de perto Ligas com memória de forma

Em 1961 um engenheiro naval, William J. Buechler, fez uma descoberta inesperada e feliz. Na procura pelo melhor metal para usar em cones de ponta de míssil, ele testou muitas ligas metálicas. Uma delas, um composto intermetálico de níquel e titânio, NiTi, comportou-se muito estranhamente. Quando ele batia no metal frio, o som era monótono fraco. Entretanto, quando ele batia no metal a temperatura mais alta, ele ressonava como um sino. Mr. Buechler sabia que a maneira pela qual o som se propaga em um metal está relacionada com sua estrutura metálica. Evidentemente, a estrutura da liga de NiTi tinha mudado à medida que ela foi do frio para o quente. Como se confirmou, ele tinha descoberto uma liga que tinha memória de forma.

Os metais e ligas metálicas consistem em muitas áreas cristalinas minúsculas (*cristalitos*). Quando um metal é formado em determinada forma a temperatura alta, os cristalitos são forçados dentro de um arranjo específico uns em relação aos outros. Ao se resfriar um metal normal, os cristalitos são imobilizados devido às ligações entre eles. Quando o metal é depois dobrado, as tensões resultantes são algumas vezes elásticas, como em uma mola. Entretanto, em geral o metal simplesmente se deforma (p. ex., quando dobramos um prego ou amassamos uma folha de alumínio). Nesses casos o dobramento enfraquece as ligações que mantêm os cristalitos juntos, e, com a flexão repetitiva, o metal se quebra.

Em uma liga com memória de forma, os átomos podem existir em dois arranjos de ligação diferentes, representando duas fases sólidas diferentes. (Seção 11.7) A fase a temperatura mais alta tem ligações fortes e fixas entre os átomos nos cristalitos. Em comparação, a fase a temperatura mais baixa é bastante flexível em relação aos arranjos entre os átomos. Portanto, quando o metal é distorcido a temperatura baixa, as tensões das distorções são absorvidas no cristalito, pelas variações na rede atômica. Entretanto, na fase a temperatura mais alta, a rede atômica está firme e as tensões devidas ao dobramento são absorvidas pelas ligações entre os cristalitos, como em um metal normal.

Para ver como um metal com memória de forma comporta-se, suponha que dobremos uma barra da liga NiTi em um semicírculo (Figura 23.20(a)) e a aqueçamos até aproximadamente 500 °C. Então resfriamos o metal abaixo da temperatura de transição para a fase mudar para a temperatura baixa, a forma flexível. Apesar de o metal frio permanecer na forma semicircular, como na Figura 23.20(b), ele é agora bastante flexível e pode facilmente ser esticado ou dobrado em outra forma. Quando o metal é subseqüentemente aquecido e passa pela mudança de fase para a fase 'firme', ele 'se lembra' de sua forma original e imediatamente retorna a ela como mostrado na Figura 23.20(c).

Existem muitos usos para tais ligas com memória de forma. A forma curva em um grampo dentário, por exemplo, pode ser formada à temperatura alta em uma curva que os dentes precisam seguir. À temperatura baixa, quando o metal é flexível, ele pode ser modelado para encaixar na boca que usa os grampos. Quando o grampo é inserido na boca e aquecido até a temperatura do corpo, o metal passa para a fase firme e exerce uma força contra os dentes à proporção que tenta retornar a sua forma original. Outros usos para os metais com memória de forma incluem as válvulas que se fecham com o calor em linhas de processos industriais, que não precisam de fonte de energia externa. Dizem que os metais com memória de forma inseridos na face de um taco de golfe fornecem mais spin à bola e maior controle do taco.

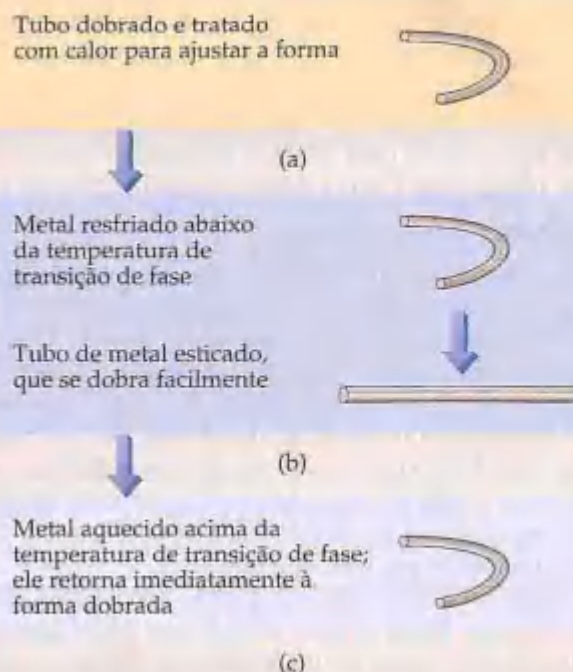



Figura 23.20 Ilustração do comportamento de uma liga com memória de forma.

3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

Figura 23.21 Os metais de transição são os que ocupam o bloco *d* da tabela periódica.

Propriedades físicas

Várias propriedades físicas dos elementos da primeira série de transição estão listadas na Tabela 23.5. Algumas dessas propriedades, como a energia de ionização e o raio atômico, são características dos átomos isolados. Outras, inclusive a densidade e o ponto de fusão, são características do sólido metálico como um todo.

As propriedades atômicas variam de maneiras similares ao longo de cada série. Observe, por exemplo, que os raios atômicos dos metais de transição mostrados na Figura 23.22 exibem o mesmo padrão nas três séries. A tendência nos raios atômicos é complexa porque ela é o produto de vários fatores, alguns dos quais funcionam em sentidos opostos. Em geral, esperaríamos que o raio atômico diminuísse uniformemente à medida que fôssemos da esquerda para a direita ao longo de uma série de transição por causa do aumento da carga nuclear efetiva sofrido pelos elétrons de valência. De fato, para os grupos 3, 4 e 5, essa é a tendência observada. Entretanto, à medida que o número de elétrons *d* aumenta, nem todos são usados na ligação. Os elétrons não-ligantes exercem efeitos repulsivos que fazem com que as distâncias de ligação aumentem, e vemos seus efeitos potencializados no

TABELA 23.5 Propriedades dos elementos da primeira série de transição

Grupo	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Configuração eletrônica	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Primeira energia de ionização (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Raio atômico de ligação (Å)	1,44	1,36	1,25	1,27	1,39	1,25	1,26	1,21	1,38	1,31
Densidade (g/cm^3)	3,0	4,5	6,1	7,9	7,2	7,9	8,7	8,9	8,9	7,1
Ponto de fusão (°C)	1.541	1.660	1.917	1.857	1.244	1.537	1.494	1.455	1.084	420

grupo 7 e no aumento visto à medida que passamos pelos elementos do grupo 8. O raio atômico de ligação é uma grandeza empírica especialmente difícil de definir para elementos como os metais de transição, que podem existir em vários estados de oxidação. Todavia, as comparações das variações de uma série para a outra são válidas.

A blindagem incompleta da carga nuclear pelos elétrons adicionados produz um efeito interessante e importante na terceira série dos metais de transição. Em geral, o raio atômico aumenta à medida que descemos em uma família por causa do aumento do número quântico principal dos elétrons do nível de valência. (Seção 7.3) Entretanto, assim que passamos dos elementos do grupo 3, as segunda e terceira séries dos elementos de transição têm virtualmente os mesmos raios atômicos de ligação. No grupo 5, por exemplo, o tântalo tem virtualmente o mesmo raio que o nióbio. Esse efeito tem origem na série dos lantanídeos, os elementos com números atômicos de 57 até 70, que ocorrem entre Ba e Lu (Figura 23.21). O preenchimento dos orbitais 4*f* até os elementos lantanídeos provocam aumento acentuado na carga nuclear efetiva, produzindo uma contração no tamanho, chamada **contração de lantanídeo**. Essa contração apenas compensa o aumento que esperaríamos à medida que vamos da segunda para a terceira série. Assim, as segunda e terceira séries dos metais de transição em cada grupo têm aproximadamente o mesmo raio ao longo de toda a série. Como conseqüência, os metais das segunda e terceira séries em certo grupo têm grandes similaridades em suas propriedades químicas. Por exemplo, as propriedades químicas do zircônio e do háfnio são extraordinariamente similares. Eles sempre apresentam-se juntos na natureza e são muito difíceis de separar.

Configurações eletrônicas e estados de oxidação

Os metais de transição devem suas localizações na tabela periódica ao preenchimento dos subníveis *d*. Entretanto, quando esses metais são oxidados, perdem seus elétrons *s* mais externos antes de perder os elétrons do sub-

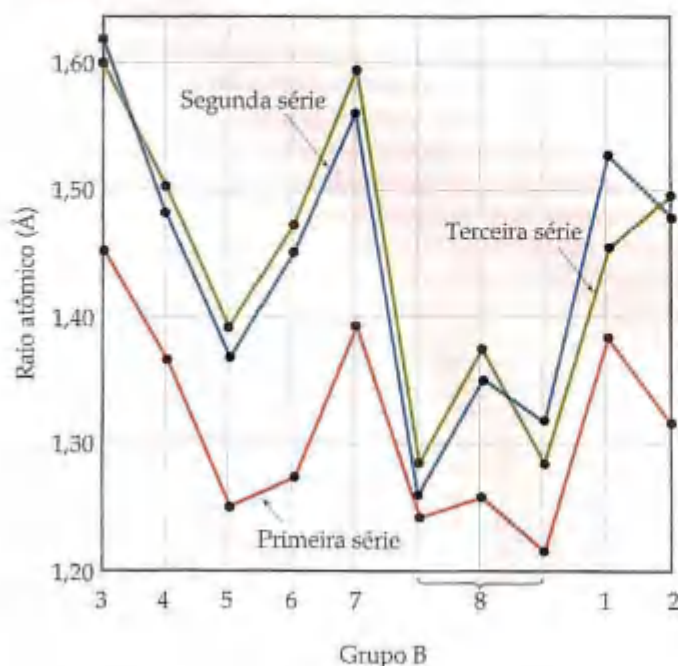



Figura 23.22 Variação no raio atômico dos metais de transição como função do número do grupo da tabela periódica.

Figura 23.23 Sais de íons de metais de transição e suas soluções. Da esquerda para a direita: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}.

nível *d*. (Seção 7.4) A configuração eletrônica de Fe é [Ae$3d^6 4s^2$, por exemplo, enquanto a de Fe^{2+} é [Ar]$3d^6$. A formação de Fe^{3+} necessita da perda de um elétron 3*d*, fornecendo [Ar]$3d^5$. Muitos íons dos metais de transição contêm subníveis *d* parcialmente ocupados. A existência desses elétrons *d* é parcialmente responsável por várias características dos metais de transição:

1. Eles geralmente exibem mais de um estado de oxidação estável.
2. Muitos de seus compostos são coloridos, como mostrado na Figura 23.23. (Abordaremos a origem dessas cores no Capítulo 24.)
3. Os metais de transição e seus compostos exibem propriedades magnéticas interessantes e importantes.

A Figura 23.24 resume os estados de oxidação diferentes de zero comuns para a primeira série de transição. Os estados de oxidação mostrados em círculos maiores são os mais freqüentemente encontrados em compostos em solução ou no sólido. Os mostrados com círculos menores são menos comuns. Observe que Sc se apresenta apenas em estado de oxidação +3 e o zinco se apresenta apenas em estado de oxidação +2. Entretanto, os outros metais exibem uma variedade de estados de oxidação. Por exemplo, Mn é normalmente encontrado em solução em estados de oxidação +2 (Mn^{2+}) e +7 (MnO_4^-). No estado sólido o estado de oxidação +4 (como em MnO_2) é comum. Os estados de oxidação +3, +5 e +6 são menos comuns.

O estado de oxidação, que normalmente se apresenta para quase todos esses metais, deve-se à perda de seus dois elétrons 4*s* mais externos. Esse estado de oxidação é encontrado para todos esses elementos exceto Sc, onde o íon 3+ com configuração [Ar] é particularmente estável.

Os estados de oxidação acima de +2 devem-se às perdas sucessivas de elétrons 3*d*. De Sc até Mn o estado de oxidação máximo aumenta de +3 até +7, igualando em cada caso o número total de elétrons 4*s* mais 3*d* no átomo. Portanto, o manganês tem estado de oxidação máximo de 2 + 5 = +7. À medida que vamos para a direita depois de Mn na primeira série de transição, o estado de oxidação máximo diminui. Nas segunda e terceira séries de transição o estado de oxidação máximo é +8, alcançado em RuO_4 e OsO_4. Em geral, os estados de oxidação máximos são encontrados apenas quando os metais estão combinados com os elementos mais eletronegativos, especialmente com O, F e, possivelmente, Cl.

Figura 23.24 Estados de oxidação diferentes de zero da primeira série de transição. Os estados de oxidação mais comuns estão indicados por círculos grandes.

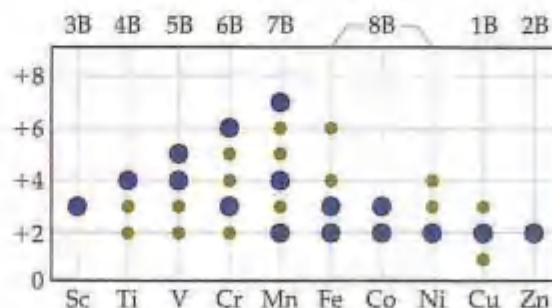
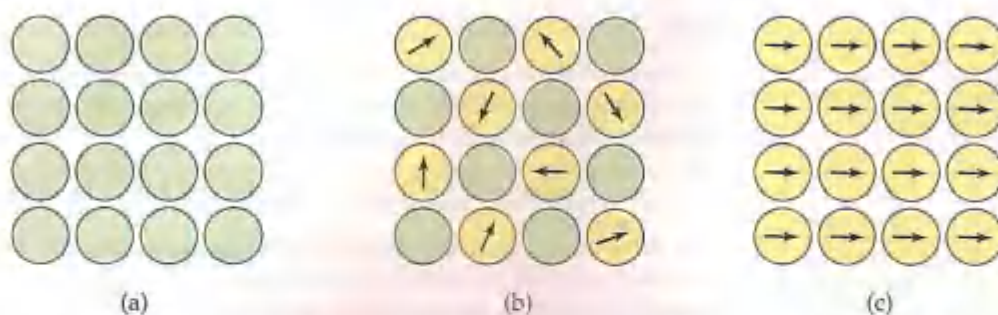



Figura 23.25 Os tipos de comportamento magnético. (a) Diamagnético: não há centros (átomos ou íons) com momentos magnéticos (b) Paramagnética simples: há centros com momentos magnéticos não alinhados a menos que a substância esteja em um campo magnético. (c) Ferromagnético: há centros acoplados alinhados em sentido comum.

Magnetismo

As propriedades magnéticas dos metais de transição e seus compostos são interessantes e importantes. As medidas das propriedades magnéticas fornecem informações sobre a ligação química. Além disso, muitos usos importantes na tecnologia moderna são realizados a partir das propriedades magnéticas.

Um elétron possui um 'spin' que fornece a ele um momento magnético, fazendo com que ele se comporte como um ímã minúsculo. (Seção 9.8) A Figura 23.25(a) representa um sólido diamagnético, no qual todos os elétrons no sólido estão emparelhados. Quando uma substância diamagnética é colocada em um campo magnético, os movimentos dos elétrons fazem com que a substância seja muito fracamente repelida pelo ímã.

Quando um átomo ou íon possui um ou mais elétrons desemparelhados, a substância é *paramagnética*. (Seção 9.8) Em um sólido paramagnético os elétrons desemparelhados nos átomos ou íons do sólido não são influenciados pelos elétrons nos átomos ou íons adjacentes. Os momentos magnéticos nos átomos ou íons individuais estão orientados aleatoriamente, como mostrado na Figura 23.25(b). Entretanto, quando colocado em um campo magnético, os momentos magnéticos tornam-se alinhados paralelamente uns em relação aos outros, produzindo interação atrativa líquida com o ímã. Assim, uma substância paramagnética é puxada para dentro de um campo magnético.

Você provavelmente está mais familiarizado com o comportamento magnético de ímãs simples de ferro (Figura 23.26), uma forma muito mais forte de magnetismo chamada **ferromagnetismo**. O ferromagnetismo origina-se quando os elétrons desemparelhados dos átomos ou íons em um sólido são influenciados pelas orientações dos elétrons de seus vizinhos. O arranjo mais estável (energia mais baixa) resulta quando os spins dos elétrons nos átomos ou íons adjacentes estão alinhados no mesmo sentido, como mostrado na Figura 23.25(c). Quando um sólido ferromagnético é colocado em um campo magnético, os elétrons tendem a se alinhar fortemente ao longo do campo magnético. A atração pelo campo magnético resultante pode ser 1 milhão de vezes mais forte que uma substância paramagnética simples. Quando o campo magnético externo for removido, as interações entre os elétrons fazem com que o sólicomo um todo mantenha um momento magnético. Dessa forma nos referimos a ele como um *ímã permanente*. Os sólidos ferromagnéticos mais comuns são os elementos Fe, Co e Ni. Muitas ligas exibem ferromagnetismo maior que os metais puros. Alguns óxidos metálicos (por exemplo, CrO_2 e Fe_3O_4) são também ferromagnéticos. Vários óxidos ferromagnéticos são usados nas fitas de gravação magnéticas e disquetes de computador.

Figura 23.26 Os ímãs permanentes são feitos de materiais ferromagnéticos.

23.8 Química de alguns metais de transição

Vamos agora considerar brevemente um pouco da química dos três elementos mais comuns da primeira série de transição: cromo, ferro e cobre. À medida que você ler esse material, procure por tendências que ilustrem as generalizações destacadas anteriormente.

Figura 23.27 O tubo à esquerda contém o íon violeta hidratado cromo(III), $Cr(H_2O)_6^{3+}$. O tubo à direita contém o íon verde $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$.

FILME
Química redox do ferro e do cobre

Figura 23.28 O cromato de sódio Na_2CrO_4 (à direita), e o dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ (à esquerda), ilustram a diferença na cor dos íons cromato e dicromato.

Cromo

O cromo dissolve-se lentamente em ácido clorídrico ou sulfúrico, liberando hidrogênio. Na ausência de ar, a reação resulta na formação de uma solução de cor azul-celeste de íon cromo(II) ou cromoso:

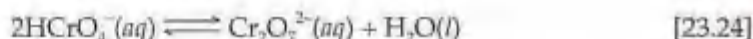
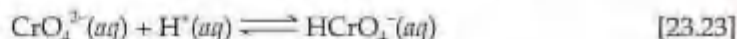
$$Cr(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Cr^{2+}(aq) + 2H_2(g) \qquad [23.21]$$

Na presença de ar, o íon cromo(II) é rapidamente oxidado por O_2 para formar o íon cromo(III). A reação produz o íon verde $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (Figura 23.27, direita). Em uma solução fortemente ácida, esse íon reage lentamente com íons H^+ para formar o íon violeta $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (Figura 23.27, esquerda), em geral representada simplesmente como $Cr^{3+}(aq)$. A reação total em solução ácida é quase sempre dada simplesmente como mostrado na Equação 23.22.

$$4Cr^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 4Cr^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \qquad [23.22]$$

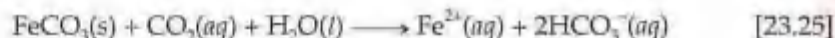
O cromo é freqüentemente encontrado em soluções aquosas no estado de oxidação +6. Em solução básica o íon cromato amarelo (CrO_4^{2-}) é o mais estável. Em solução ácida o íon dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) é formado:

$$CrO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons HCrO_4^-(aq) \qquad [23.23]$$

$$2HCrO_4^-(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l) \qquad [23.24]$$

A Equação 23.24 é uma reação condensada, na qual a água é rompida a partir de dois íons $HCrO_4^-$. Reações semelhantes ocorrem entre os oxiânions de outros elementos, como o fósforo. (Seção 22.8) O equilíbrio entre os íons dicromato e cromato é facilmente observável porque CrO_4^{2-} é amarelo-claro e $Cr_2O_7^{2-}$ é laranja-escuro, como visto na Figura 23.28. O íon dicromato em solução ácida é um agente oxidante forte, como evidenciado por seu grande potencial de redução. Em contraste, o íon cromato em solução básica não é um agente oxidante particularmente forte.

Ferro

Já abordamos a metalurgia do ferro com detalhes relevantes na Seção 23.2. Aqui consideraremos parte de sua importante química em solução aquosa. O ferro existe em solução aquosa nos estados de oxidação +2 (ferroso) ou +3 (férrico). Ele geralmente aparece nas águas porque estas entram em contato com depósitos de $FeCO_3$ ($K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-11}$). CO_2 dissolvido na água pode, então, ajudar a dissolver esse mineral:

$$FeCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) \qquad [23.25]$$

Fe^{2+} dissolvido, com Ca^{2+} e Mg^{2+}, contribui para a dureza da água. (Seção 18.6)

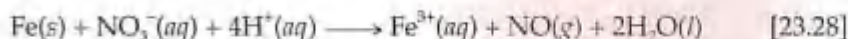
Os potenciais-padrão de redução no Apêndice E revelam muito sobre o tipo de comportamento químico que poderíamos esperar que fosse observado para o ferro. O potencial de redução do estado de oxidação +2 para o metal é negativo; entretanto, a redução do estado +3 para o estado +2 é positiva. O ferro, por isso, deve reagir com ácidos não-oxidantes como o ácido sulfúrico diluído para formar $Fe^{2+}(aq)$, como de fato reage. Entretanto, na presença de ar, $Fe^{2+}(aq)$ tende a ser oxidado a $Fe^{3+}(aq)$, como mostrado pela fem padrão positiva para a Equação 23.26:

$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \quad E^\circ = +0{,}46\ V \qquad [23.26]$$

Você pode ter visto ocasiões nas quais a água gotejando de uma torneira ou outra saída deixa uma mancha marrom (veja Figura 23.29). A cor marrom deve-se ao óxido de ferro(III) insolúvel, formado pela oxidação do ferro(II) presente na água:

$$4Fe^{2+}(aq) + 8HCO_3^-(aq) + O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad [23.27]$$

Quando o ferro metálico reage com um agente oxidante como ácido nítrico diluído quente, $Fe^{3+}(aq)$ é formado diretamente:

$$Fe(s) + NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + NO(g) + 2H_2O(l) \quad [23.28]$$

No estado de oxidação +3 o ferro é solúvel em soluções ácidas como o íon hidratado, $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Entretanto, esse íon hidrolisa rapidamente (Seção 16.11):

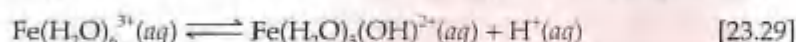
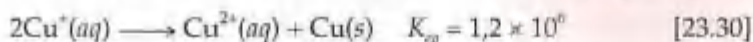
$$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq) \quad [23.29]$$

Quando uma solução ácida de ferro(III) se torna mais básica, um precipitado marrom-avermelhado gelatinoso, mais exatamente descrito como óxido hidratado, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, é formado (Figura 23.30). Nessa formulação n representa um número indefinido de moléculas de água, dependendo das condições precisas da precipitação. Geralmente, o precipitado que se forma é representado meramente como $Fe(OH)_3$. A solubilidade de $Fe(OH)_3$ é muito baixa ($K_{ps} = 4 \times 10^{-38}$). Ele se dissolve em solução fortemente ácida, mas não em solução básica. O fato de ele *não* se dissolver em solução básica é a base do processo de Bayer, no qual o alumínio é separado das impurezas, principalmente ferro(III). (Seção 23.3)

Figura 23.29 A presença de sais de ferro no abastecimento de água leva a manchas de depósitos de Fe_2O_3.

Figura 23.30 Adição de uma solução de NaOH a uma solução aquosa de Fe^{3+} provoca a precipitação de $Fe(OH)_3$.

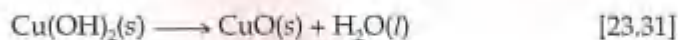
Cobre

Em sua química em solução aquosa, o cobre exibe dois estados de oxidação: +1 (cuproso) e +2 (cúprico). No estado de oxidação +1 o cobre possui configuração eletrônica $3d^{10}$. Os sais de Cu^+ em geral são insolúveis em água e possuem cor branca. Em solução o íon Cu^+ rapidamente se desproporciona:

$$2Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \quad K_{eq} = 1{,}2 \times 10^6 \quad [23.30]$$

Por causa dessa reação e porque o cobre(I) é facilmente oxidado a cobre(II) sob a maioria das condições de solução, o estado de oxidação +2 é de longe o mais comum.

Muitos sais de Cu^{2+}, inclusive $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ e $CuCl_2$, são solúveis em água. O sulfato de cobre penta-hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), um sal bastante usado, tem quatro moléculas de água ligadas ao íon cobre e uma quinta molécula presa ao íon SO_4^{2-} pela ligação de hidrogênio. O sal é azul. (Ele é geralmente chamado *vitríolo azul*; veja Figura 23.31.) As soluções aquosas de Cu^{2+}, nas quais o íon cobre está coordenado pelas moléculas de água, também são azuis. Entre os compostos insolúveis de cobre(II) está $Cu(OH)_2$, formado quando NaOH é adicionado a uma solução aquosa de Cu^{2+} (Figura 23.32). Esse composto azul perde água rapidamente com aquecimento para formar óxido de cobre(II) preto:

$$Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(l) \quad [23.31]$$

Figura 23.31 Cristais de sulfato de cobre(II) penta-hidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

CuS é um dos compostos de cobre(II) menos solúveis ($K_{ps} = 6{,}3 \times 10^{-36}$). Essa substância preta não se dissolve em NaOH, NH_3 ou ácidos não-oxidantes como HCl. Entretanto, ele se dissolve em HNO_3, o qual oxida o sulfeto a enxofre:

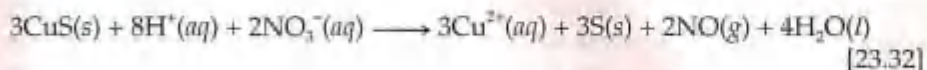
$$3CuS(s) + 8H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) \longrightarrow 3Cu^{2+}(aq) + 3S(s) + 2NO(g) + 4H_2O(l) \quad [23.32]$$

$CuSO_4$ é em geral adicionado à água para deter o crescimento de algas e fungos, e outras preparações de cobre são usadas para borrifar ou pulverizar as plantas a fim de protegê-las de microorganismos e insetos. Os compostos de cobre normalmente não são tóxicos aos seres humanos, exceto em quantidades muito elevadas. Nossa dieta diária freqüentemente inclui de 2 a 5 mg de cobre.

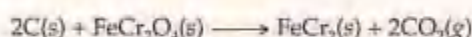
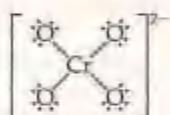
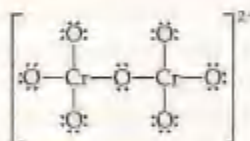
Figura 23.32 Adição de NaOH a uma solução aquosa de Cu^{2+} provoca precipitação de $Cu(OH)_2$.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O minério comercial mais importante de cromo é a *cromita* ($FeCr_2O_4$). **(a)** Qual é a atribuição mais razoável dos estados de oxidação de Fe e Cr nesse minério? **(b)** A cromita pode ser reduzida ao ar em um forno de arco (que fornece o calor necessário) usando coque (carbono). Escreva uma equação química balanceada para essa redução, que forma ferrocromo ($FeCr_2$). **(c)** Duas das principais formas do cromo no estado de oxidação +6 são CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$. Desenhe as estruturas de Lewis para essas espécies (*Dica:* você pode achar útil considerar as estruturas de Lewis de ânions não-metálicos de mesma fórmula.) **(d)** O cromo metálico é usado em ligas (p. ex., aço inoxidável) e na eletrogalvanização, mas o metal em si não é muito utilizado, em parte porque não é dúctil a temperaturas ordinárias. A partir do que aprendemos neste capítulo sobre ligações metálicas e propriedades, sugira por que o cromo é menos dúctil que a maioria dos metais.

Solução **(a)** Como cada oxigênio tem número de oxidação −2, os quatro oxigênios representam um total de −8. Se os metais têm números de oxidação inteiros, as escolhas são Fe = +4 e Cr = +2, ou Fe = +2 e Cr = +3. A última escolha parece a mais razoável porque um número de oxidação de +4 para o ferro é incomum. (Apesar de uma alternativa ser Fe +3 e os dois cromos tendo estados de oxidação diferentes de +2 e +3, as propriedades da cromita indicam que os dois cromos têm o mesmo número de oxidação.)

(b) A equação balanceada é:

$$2C(s) + FeCr_2O_4(s) \longrightarrow FeCr_2(s) + 2CO_2(g)$$

(c) Esperamos que em CrO_4^{2-}, Cr esteja rodeado tetraedricamente por quatro oxigênios. A configuração eletrônica do átomo de Cr é $[Ar]3d^5 4s^1$, fornecendo-lhe seis elétrons que podem ser usados na ligação de maneira muito semelhante ao átomo de S em SO_4^{2-}. Esses seis elétrons devem ser compartilhados com quatro átomos de O, cada um dos quais com seis elétrons no nível de valência. Além disso, o íon tem carga −2. Portanto, temos um total de 6 + 4(6) + 2 = 32 elétrons no nível de valência para colocar na estrutura de Lewis. Colocando um par de elétrons em cada ligação Cr — O e adicionando pares de elétrons desemparelhados para os oxigênios, necessitamos exatamente de 32 elétrons para atingir o octeto ao redor de cada átomo:

Em $Cr_2O_7^{2-}$ a estrutura é semelhante àquela do íon difosfato ($P_2O_7^{4-}$), o qual abordamos na Seção 22.8. Podemos pensar em íon $Cr_2O_7^{2-}$ como formado por uma reação de condensação conforme mostrado na Equação 23.24.

(d) Recorde-se de que o cromo, com seis elétrons disponíveis para ligação, tem ligação metálica relativamente forte entre os metais da série de transição, como evidenciado por seu alto ponto de fusão (Tabela 23.2). Isso significa que as distorções da rede metálica, do tipo das que ocorrem quando os metais são transformados em fios, necessitam de mais energia que para outros metais com ligação metálica mais fraca.

Resumo e termos-chave

Seção 23.1 Os elementos metálicos são extraídos da **litosfera**, a parte sólida mais alta no planeta. Os elementos metálicos estão presentes na natureza em **minerais**, os quais são substâncias inorgânicas sólidas encontradas em vários depósitos, ou **minérios**. Os componentes desejados de um minério devem ser separados dos componentes indesejados, chamados *ganga*. A **metalurgia** está preocupada com a obtenção dos metais a partir dessas fontes e com o entendimento e a modificação das propriedades dos metais.

Seção 23.2 A **pirometalurgia** é o uso do calor para realizar reações químicas que convertem certo minério de uma forma química para outra. Na **calcinação**, um minério é aquecido para eliminar uma substância volátil, como no aquecimento de um minério de carbonato para eliminar CO_2. Na **ustulação**, o minério é aquecido sob condições nas quais ocorre reação com a atmosfera do forno. Por exemplo, os minérios de sulfeto podem ser aquecidos para oxidar o enxofre a SO_2. Em uma operação de **fusão** duas ou mais camadas de materiais mutua-

mente insolúveis formam-se no forno. Uma camada consiste em metal fundido e a outra (**escória**) é composta de minerais de silicato fundidos e outros materiais iônicos como os fosfatos.

O ferro, o mais importante metal na sociedade moderna, é obtido a partir de seus minérios de óxidos pela redução em alto-forno. O agente redutor é o carbono, na forma de coque. O calcário ($CaCO_3$) é adicionado para reagir com os silicatos presentes no minério bruto para formar a escória. O ferro bruto do alto-forno, chamado ferro gusa, em geral é tirado diretamente para um conversor, onde o **refinamento** ocorre para formar vários tipos de aço. No conversor o ferro fundido reage com o oxigênio puro para oxidar os elementos de impureza.

Seção 23.3 A **hidrometalurgia** é o uso de processos químicos que ocorrem em solução aquosa para separar um mineral de seu minério ou um elemento específico de outros. Na **lixiviação**, um minério é tratado com reagente aquoso para dissolver um componente seletivamente. No **processo de Bayer** o alumínio é dissolvido seletivamente da bauxita pelo tratamento com solução de NaOH concentrada.

Seção 23.4 A **eletrometalurgia** é o uso de métodos eletrolíticos para preparar ou purificar um elemento metálico. O sódio é preparado pela eletrólise de NaCl fundido em uma **célula de Downs**. O alumínio é obtido no **processo de Hall** pela eletrólise de Al_2O_3 em criolita fundida (Na_3AlF_6). O cobre é purificado por eletrólise de solução aquosa de sulfato de cobre usando anodos compostos de cobre impuro.

Seção 23.5 As propriedades dos metais podem ser explicadas de maneira qualitativa pelo modelo de mar de elétrons, no qual os elétrons são visualizados livres para mover-se por toda a estrutura metálica. No modelo do orbital molecular os orbitais atômicos de valência dos átomos metálicos interagem para formar uma banda de energia preenchida parcialmente pelos elétrons de valência. Os orbitais que constituem a banda de energia estão deslocalizados sobre os átomos do metal, e suas energias são muito pouco espaçadas. Como as diferenças de energia entre os orbitais na banda são muito pequenas, a promoção de elétrons para orbitais de mais alta energia necessita de muito pouca energia. Isso dá origem às altas condutividades elétrica e térmica, bem como a outras propriedades metálicas características. Em um isolante, por outro lado, todos os orbitais de uma banda estão completamente preenchidos e existe um grande salto de energia entre a preenchida e a próxima banda não preenchida.

Seção 23.6 As **ligas** são materiais que possuem propriedades metálicas características e são compostas de mais de um elemento. Geralmente, um ou mais elementos metálicos são os principais componentes. As **ligas de solução** são ligas homogêneas nas quais os componentes estão distribuídos uniformemente por toda a liga. Nas **ligas heterogêneas** os componentes não estão distribuídos uniformemente; em vez disso, duas ou mais fases distintas com composições características estão presentes. Os **compostos intermetálicos** são ligas homogêneas que têm propriedades e composições definidas.

Seções 23.7 e 23.8 Os metais de transição são caracterizados pelo preenchimento incompleto dos orbitais *d*. A presença dos elétrons *d* nos elementos de transição leva a estados de oxidação múltiplos. À medida que prosseguimos por determinada série de metais de transição, a carga nuclear efetiva para os elétrons de valência aumenta lentamente. Como resultado, os elementos de transição mais avançados em certa série tendem a adotar estados de oxidação mais baixos e têm raios iônicos ligeiramente menores. Apesar de os raios atômicos e iônicos aumentarem na segunda série se comparados com a primeira, os elementos da segunda e terceira séries são similares em relação a essa e outras propriedades. Essa semelhança deve-se à **contração de lantanídeo**. Os elementos lantanídeos, números atômicos de 57 até 70, exibem aumento na carga nuclear efetiva que compensa o aumento no número quântico principal na terceira série.

A presença de elétrons desemparelhados nos orbitais de valência leva a comportamento magnético interessante nos metais de transição e seus compostos. Em substâncias **ferromagnéticas**, os spins dos elétrons desemparelhados nos átomos são afetados pelos spins dos átomos vizinhos. Em um campo magnético, os spins tornam-se alinhados ao longo do sentido do campo magnético. Quando o campo magnético é removido, essa orientação permanece, fornecendo ao sólido um momento magnético como observado nos ímãs permanentes.

Neste capítulo também consideramos parte da química dos três metais de transição mais comuns: cromo, ferro e cobre.

Exercícios

Metalurgia

23.1 Dois dos metais mais utilizados são o alumínio e o ferro. Quais são as fontes naturais mais importantes desses elementos? Em qual estado de oxidação cada um desses metais é encontrado na natureza?

23.2 **(a)** A pirolusita (MnO_2) é um mineral de manganês comercialmente importante. Qual é o estado de oxidação de Mn nesse mineral? **(b)** Cite alguns reagentes que poderiam ser usados para reduzir esse minério a metal.

23.3 Explique em suas próprias palavras o que quer dizer a afirmativa. "Esse minério consiste em pequenas concentrações de calcopirita com considerável ganga".

23.4 O que significam os seguintes termos: **(a)** calcinação; **(b)** lixiviação; **(c)** fusão; **(d)** escória?

23.5 Complete e faça o balanceamento de cada uma das seguintes equações:
(a) $PbS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $PbCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(c) $WO_3(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
(d) $ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta}$

23.6 Complete e faça o balanceamento de cada uma das seguintes equações:
(a) $CdS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CoCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(c) $Cr_2O_3(s) + Na(l) \longrightarrow$
(d) $VCl_3(g) + K(l) \longrightarrow$
(e) $BaO(s) + P_2O_5(l) \longrightarrow$

23.7 Uma amostra contendo $PbSO_4$ deve ser refinada a metal Pb por calcinação, seguida de ustulação. **(a)** Quais produtos voláteis você espera que sejam produzidos pela calcinação? **(b)** Proponha uma atmosfera apropriada para acompanhar a ustulação. **(c)** Escreva equações químicas balanceadas para as duas etapas.

23.8 Suponha que um metalúrgico queira usar o carbonato de cobalto(II) como uma fonte do metal cobalto. **(a)** Quais produtos você esperaria da calcinação dessa substância? **(b)** Com qual reagente você poderia reagir o produto da calcinação em uma operação de ustulação para formar metal Co? **(c)** Escreva equações químicas balanceadas para os processos abordados nos itens (a) e (b).

23.9 Escreva equações químicas balanceadas para a redução de FeO e Fe_2O_3 por H_2 e CO.

23.10 Qual é o principal agente redutor na redução do minério de ferro em alto-forno? Escreva a equação química para o processo de redução.

23.11 Qual é o papel de cada um dos materiais no processo químico que ocorre em alto-forno: **(a)** ar; **(b)** calcário; **(c)** coque; **(d)** água? Escreva as equações químicas balanceadas para ilustrar suas respostas.

23.12 **(a)** No processo de oxigênio básico para a formação do aço, quais as reações que fazem com que a temperatura no conversor aumente? **(b)** Escreva as equações químicas balanceadas para a oxidação do carbono, do enxofre e do silício no conversor.

23.13 **(a)** Por que o processo de Bayer é uma etapa necessária na produção do alumínio metálico? **(b)** Qual diferença nas propriedades químicas é usada no processo de Bayer para separar Al_2O_3 de Fe_2O_3?

23.14 Quais os papéis de O_2 e de CN^- na lixiviação do ouro a partir de minérios de baixo teor?

23.15 Descreva como a eletrometalurgia seria empregada para purificar o cobalto metálico bruto. Descreva as composições dos eletrodos e do eletrólito, e escreva todas as reações dos eletrodos.

23.16 O elemento estanho geralmente é extraído de depósitos de minério de cassiterita (SnO_2). O óxido é reduzido com carbono e o metal bruto purificado por eletrólise. Escreva as equações químicas balanceadas para o processo de redução e para as reações do eletrodo na eletrólise. (Suponha que uma solução ácida de $SnSO_4$ seja empregada como eletrólito na eletrólise.)

Metais e ligas

23.17 O sódio é uma substância altamente maleável, enquanto o cloreto de sódio não é. Explique essa diferença nas propriedades.

23.18 O silício tem a mesma estrutura cristalina do diamante (Figura 11.41). Com base nesse fato, você acha provável que o silício exiba propriedades metálicas ou não? Explique sua resposta.

23.19 A prata tem as mais altas condutividades elétrica e térmica entre todos os metais. Como o modelo de mar de elétron pode explicá-las?

23.20 **(a)** Compare as estruturas eletrônicas do cromo e do selênio. Em quais aspectos elas são similares e em quais elas diferem? **(b)** O cromo é um metal e o selênio é um não-metal. Quais fatores são importantes em determinar essas diferenças nas propriedades?

23.21 As densidades dos elementos K, Ca, Sc e Ti são 0,86, 1,5, 3,2 e 4,5 g/cm^3, respectivamente. Quais fatores são mais prováveis de ser de principal importância em determinar essa variação?

23.22 O calor de atomização, que é a variação de entalpia para o processo $M(s) \longrightarrow M(g)$, onde M(g) é a forma atômica do metal, varia na primeira série de transição como segue:

Elemento	Ca	Sc	Ti	V
ΔH_{atom} (kJ/mol)	178	378	471	515

Use um modelo para a ligação metálica que explique essa variação.

23.23 De acordo com a teoria de banda, como os isolantes diferem dos condutores? Como os semicondutores diferem dos condutores?

23.24 Qual você espera ser melhor condutor de eletricidade, o germânio ou o germânio dopado com arsênio? Justifique sua resposta usando o modelo do orbital molecular.

23.25 O estanho existe em duas formas alotrópicas: o estanho cinza tem a estrutura do diamante, e o estanho branco, a de empacotamento denso. Qual dessas formas alotrópicas você esperava ter maior caráter metálico? Explique por que a condutividade elétrica do estanho branco é muito maior que a condutividade do estanho cinza. Qual forma você esperava ter a distância de ligação Sn — Sn mais longa?

[23.26] Como aprendemos no Capítulo 11, a grafite é um bom condutor de eletricidade na direção paralela às camadas de sua estrutura (Figura 11.41(b)). Use o modelo de orbital molecular para metais para explicar a condutividade da grafite.

23.27 Defina o termo *liga*. Distinga entre ligas de solução, ligas heterogêneas e compostos intermetálicos.

23.28 Distinga entre ligas substitucional e intersticial. Quais as condições que favorecem a formação de ligas substitucionais?

Metais de transição

23.29 Quais das seguintes propriedades são mais bem consideradas características dos átomos isolados livres, e quais são características do metal como um todo: **(a)** condutividade elétrica; **(b)** primeira energia de ionização; **(c)** raio atômico; **(d)** ponto de fusão; **(e)** calor de vaporização; **(f)** afinidade eletrônica?

23.30 Quais das seguintes espécies você esperava possuir propriedades metálicas: **(a)** $TiCl_4$; **(b)** liga NiCo; **(c)** W; **(d)** Ge; **(e)** Hg_2^{2+}? Justifique sua resposta em cada um dos casos.

23.31 Qual é o significado do termo contração de lantanídeo? Quais propriedades dos elementos de transição são afetadas pela contração de lantanídeo?

23.32 O zircônio e o háfnio são elementos do grupo 4B na segunda e terceira séries de transição. Os raios atômicos desses elementos são virtualmente os mesmos (Figura 23.22). Explique essa similaridade no raio atômico.

23.33 Escreva a fórmula para o fluoreto que corresponde ao estado de oxidação mais alto esperado para cada um dos seguintes elementos: **(a)** Sc; **(b)** Co; **(c)** Zn.

23.34 Escreva a fórmula para o óxido que corresponde ao estado de oxidação mais alto esperado para cada um dos seguintes elementos: **(a)** Cd; **(b)** W; **(c)** Nb.

23.35 Por que o cromo exibe vários estados de oxidação em seus compostos, enquanto o alumínio exibe apenas o estado de oxidação +3?

23.36 O elemento vanádio exibe estados de oxidação múltiplos, inclusive +2. O composto VCl_2 é conhecido, enquanto $ScCl_2$ é desconhecido. Use as configurações eletrônicas e as cargas nucleares efetivas para explicar essa diferença no comportamento.

23.37 Escreva a configuração eletrônica esperada para cada um dos seguintes íons: **(a)** Cr^{3+}; **(b)** Au^{3+}; **(c)** Ru^{3+}; **(d)** Cu^{+}; **(e)** Mn^{4+}; **(f)** Ir^{+}.

23.38 Qual é a configuração eletrônica esperada para cada um dos seguintes íons: **(a)** Ti^{2+}; **(b)** Co^{3+}; **(c)** Pd^{2+}; **(d)** Mo^{3+}; **(e)** Ru^{3+}; **(f)** Ni^{4+}.

23.39 Qual você esperava ser mais facilmente oxidado, Ti^{2+} ou Ni^{2+}?

23.40 Qual você esperava ser o agente redutor mais forte, Cr^{2+} ou Fe^{2+}?

23.41 Como a presença de ar afeta as estabilidades relativas dos íons ferroso e férrico?

23.42 Dê as fórmulas químicas e as cores dos íons cromato e dicromato. Qual desses é mais estável em solução ácida?

23.43 Escreva as equações químicas balanceadas para a reação entre o ferro e **(a)** ácido clorídrico; **(b)** ácido nítrico.

23.44 MnO_2 reage com HCl aquoso para produzir $MnCl_2(aq)$ e gás cloro. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a reação. **(b)** Essa é uma reação de oxirredução? Caso seja, identifique os agentes oxidante e redutor.

23.45 Em nível atômico, o que distingue um material paramagnético de um diamagnético? Como cada um se comporta em um campo magnético?

23.46 **(a)** Quais características de um material ferromagnético o distingue de um outro paramagnético? **(b)** Que tipo de interação deve ocorrer no sólido para realizar o comportamento ferromagnético? **(c)** Uma substância deve conter ferro para ser ferromagnética? Justifique sua resposta.

Exercícios adicionais

23.47 Escreva uma equação química para a reação que ocorre quando PbS é ustulado ao ar. Por que uma fábrica de ácido sulfúrico pode ser localizada próxima a uma fábrica que ustula minérios de sulfeto?

23.48 Explique por que os metais alumínio, magnésio e sódio são obtidos por eletrólise em vez de ser obtidos por redução com agentes redutores químicos.

23.49 Faça uma lista de agentes redutores químicos empregados na produção de metais, como descrito neste capítulo. Para cada um deles, identifique um metal que possa ser formado usando aquele agente redutor.

23.50 Escreva as equações químicas balanceadas para cada uma das seguintes descrições verbais: **(a)** o oxitricloreto de vanádio ($VOCl_3$) é formado pela reação do cloreto de vanádio(III) com o oxigênio. **(b)** O óxido de nióbio(V) é reduzido a metal com gás hidrogênio. **(c)** O íon ferro(III) em solução aquosa é reduzido ao íon ferro(II) na presença de pó de zinco. **(d)** O cloreto de nióbio(V) reage com a água para produzir cristais de ácido nióbico ($HNbO_3$).

23.51 Escreva a equação química correspondente a cada uma das seguintes descrições verbais: **(a)** NiO(*s*) pode ser solubilizado por lixiviação com ácido sulfúrico aquoso. **(b)** Após a concentração, um minério contendo o mineral carrolita ($CuCo_2S_4$) é lixiviado com ácido sulfúrico aquoso para produzir uma solução que contém íons cobre e íons cobalto. **(c)** O dióxido de titânio é tratado com cloro na presença de carbono como um agente redutor para formar $TiCl_4$. **(d)** Sob pressão de oxigênio, ZnS(*s*) reage a 150 °C com ácido sulfúrico aquoso para formar sulfato de zinco solúvel, com deposição de enxofre elementar.

23.52 O cobre bruto submetido a eletrorrefinamento contém impurezas de selênio e telúrio. Descreva o provável destino desses elementos durante o eletrorrefinamento e relacione sua resposta com as posições relativas dos elementos na tabela periódica.

23.53 Por que o estado de oxidação +2 é comum entre os metais de transição? Por que tantos metais de transição exibem variedade de estados de oxidação?

[23.54] Escreva as equações químicas balanceadas que correspondem às etapas no seguinte relato rápido da metalurgia do molibdênio: o molibdênio está presente basicamente como sulfeto, MoS_2. Ao ser fervido com ácido nítrico concentrado, obtém-se um resíduo branco de MoO_3. Isso é um óxido ácido; quando ele for dissolvido em amônia concentrada quente em excesso, o molibdato de amônio cristaliza-se com resfriamento. Com o aquecimento do molibdato de amônio, obtém-se MoO_3 branco. Com aquecimento adicional a 1.200 °C em hidrogênio, obtém-se um pó cinza de molibdênio metálico.

23.55 Distinga entre **(a)** uma liga substitucional e um composto intermetálico; **(b)** uma substância paramagnética e outra diamagnética; **(c)** um semicondutor e um isolante; **(d)** condução metálica e condução eletrolítica de eletricidade.

23.56 O silício puro é um mau condutor de eletricidade. O titânio, que também possui quatro elétrons no nível de valência, é um condutor metálico. Explique a diferença.

[23.57] As estabilidades termodinâmicas dos três complexos $Zn(H_2O)_4^{2-}$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ e $Zn(CN)_4^{2-}$ aumenta a partir do complexo de H_2O para o de NH_3, e deste para o de CN^-. Como você espera que os potenciais de redução desses três complexos sejam comparados?

23.58 Por que as substâncias paramagnéticas sofrem atração tão fraca pelo ímã comparada com substâncias ferromagnéticas?

23.59 Avalie se cada um dos compostos a seguir tem propriedades diamagnética ou paramagnética e justifique sua resposta: **(a)** $NbCl_5$; **(b)** $CrCl_2$; **(c)** CuCl; **(d)** RuO_4; **(e)** $NiCl_2$.

[23.60] Associada a qualquer sólido ferromagnético existe uma temperatura conhecida como temperatura Curie. Quando aquecida acima de sua temperatura Curie, a substância não mais exibe ferromagnetismo, mas, em vez disso, torna-se paramagnética. Use a teoria cinética molecular dos sólidos para explicar essa observação.

23.61 Escreva as equações químicas balanceadas para cada uma das seguintes reações características do manganês elementar: **(a)** reage com HNO_3 aquoso para formar uma solução de nitrato de manganês(II). **(b)** Quando o nitrato de manganês(II) sólido é aquecido a 450 K, ele se decompõe em MnO_2. **(c)** Quando MnO_2 é aquecido a 700 K, ele se decompõe em Mn_3O_4. **(d)** Quando $MnCl_2$ sólido reage com $F_2(g)$, ele forma MnF_3 (um dos produtos é ClF_3).

23.62 Determine o que acontece nos seguintes casos: **(a)** $Fe(OH)_2$ precipitado recentemente é exposto ao ar. **(b)** O KOH é adicionado a uma solução aquosa de nitrato de cobre(II). **(c)** O hidróxido de sódio é adicionado a uma solução de dicromato de potássio.

[23.63] Com base na química descrita neste e em outros capítulos, proponha as equações químicas balanceadas para a seguinte seqüência de reações envolvendo o níquel: **(a)** O minério milerita, que contém NiS, é ustulado em uma atmosfera de oxigênio para produzir um óxido. **(b)** O óxido é reduzido a metal usando coque. **(c)** A dissolução do metal em ácido clorídrico produz uma solução verde. **(d)** A adição de excesso de hidróxido de sódio à solução provoca a precipitação de um material verde gelatinoso. **(e)** Com o aquecimento, o material verde perde água e produz um pó verde.

[23.64] Indique se cada um dos seguintes sólidos tem probabilidade de ser um isolante, um condutor metálico, um semicondutor do tipo *n* ou um semicondutor do tipo *p*: **(a)** TiO_2; **(b)** Ge dopado com In; **(c)** Cu_3Al; **(d)** Pd; **(e)** SiC; **(f)** Bi.

Exercícios cumulativos

23.65 Se um alto-forno usa Fe_2O_3 para produzir $9{,}00 \times 10^3$ toneladas de Fe a cada dia, qual é a quantidade mínima de carbono necessária no forno, supondo que o agente redutor real seja na realidade monóxido de carbono?

23.66 **(a)** Uma carga de $3{,}3 \times 10^6$ kg de material contendo 27% de Cu_2S e 13% de FeS é adicionada a um conversor e oxidada. Qual é a massa de $SO_2(g)$ formada? **(b)** Qual é a razão molar de Cu para Fe na mistura de óxidos resultante? **(c)** Quais são as fórmulas prováveis dos óxidos formados nas reações de oxidação, supondo um excesso de oxigênio? **(d)** Escreva as equações balanceadas representando cada uma das reações de oxidação.

23.67 Usando os conceitos abordados no Capítulo 13, indique por que as fases de metal fundido e de escória formadas no alto-forno mostrado na Figura 23.4 são imiscíveis.

23.68 Em um processo eletrolítico o sulfeto de níquel é oxidado em uma reação de duas etapas:

$$Ni_3S_2(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2NiS(s) + 2e^-$$
$$NiS(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + S(s) + 2e^-$$

Qual é a massa de Ni^{2+} produzida em uma solução passando uma corrente de 67 A por um período de 11,0 h, supondo que a célula tenha 90% de eficiência?

[23.69] **(a)** Usando os dados do Apêndice C, estime a variação de energia livre para a seguinte reação a 1.200 °C:

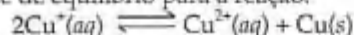
$$Si(s) + 2MnO(s) \longrightarrow SiO_2(s) + 2Mn(s)$$

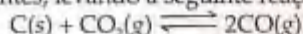
(b) O que esse valor lhe diz sobre a possibilidade de realizar essa reação a 1.200 °C?

[23.70] **(a)** No conversor empregado na formação do aço (Figura 23.6), o gás oxigênio é injetado diretamente dentro de um recipiente de ferro fundido. O ferro é convertido em ferrugem ao ser exposto ao ar à temperatura ambiente, mas ele não é extensivamente oxidado no conversor. Explique por que isso acontece. **(b)** O oxigênio introduzido dentro do conversor reage com várias impurezas, especialmente com carbono, fósfo-

ro, enxofre, silício e as impurezas metálicas. Qual a destinação deles no processo?

23.71 O cobre(I) é um estado de oxidação incomum em solução aquosa ácida porque ele desproporciona em Cu^{2+} e Cu. Use os dados do Apêndice E para calcular a constante de equilíbrio para a reação:

$$2Cu^{+}(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

23.72 A redução dos óxidos metálicos é geralmente realizada usando monóxido de carbono como agente redutor. O carbono (coque) e o dióxido de carbono geralmente estão presentes, levando à seguinte reação:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Usando os dados do Apêndice C, calcule a constante de equilíbrio para essa reação a 298 K e a 2.000 K, supondo que as entalpias e as entropias não dependam da temperatura.

23.73 O magnésio é obtido pela eletrólise de $MgCl_2$ fundido. **(a)** Por que uma solução aquosa de $MgCl_2$ não é usada na eletrólise? **(b)** Várias células são conectadas em paralelo por fios de cobre muito grandes que transportam a corrente para as células. Supondo que a células têm 96% de eficiência na produção dos produtos desejados na eletrólise, qual é a massa de Mg formada ao se passar uma corrente de 97.000 A por um período de 24 h?

23.74 O fluoreto de vanádio(V) é uma substância incolor que funde a 19,5 °C e ferve a 48,3 °C. O fluoreto de vanádio(III), por outro lado, é amarelo-esverdeado na cor e funde a 800 °C. **(a)** Sugira uma estrutura e uma ligação para VF_5 que explique seus pontos de ebulição e fusão. Você pode identificar um composto de um elemento não-metálico que provavelmente tem a mesma estrutura? **(b)** VF_3 é preparado pela ação de HF em VCl_3 aquecido. Escreva uma equação balanceada para essa reação. **(c)** Enquanto VF_5 é um composto conhecido, os outros haletos de vanádio(V) são desconhecidos. Sugira por que esses compostos poderiam ser instáveis. (*Dica*: as razões podem estar relacionadas tanto com o tamanho quanto com fatores eletrônicos.)

23.75 A galvanização de chapa de ferro pode ser realizada eletroliticamente usando um banho contendo uma solução de sulfato de zinco. A chapa é transformada no catodo e um anodo de grafite é usado. Calcule o custo da eletricidade necessária para depositar uma camada de 0,49 mm de zinco em ambos os lados de uma chapa de ferro de 2,0 m de largura e 80 m de comprimento se a corrente for 30 A, a voltagem, 3,5 V e a eficiência de energia do processo, 90%. Suponha que o custo da eletricidade seja de US$ 0,082 por quilowatt-hora. A densidade do zinco é 7,1 g/cm³.

[23.76] A prata é encontrada como Ag_2S no minério argentita. **(a)** Usando os dados na Tabela 17.2 e o Apêndice D.3, determine a constante de equilíbrio para a cianidação de Ag_2S para $Ag(CN)_2^-$. **(b)** Com base em sua resposta para o item (a), você consideraria a cianidação um meio prático de lixiviar a prata do minério argentita? **(c)** A prata também é encontrada como AgCl no minério cerargerita. Seria viável usar a cianidação como processo de lixiviação para esse minério?

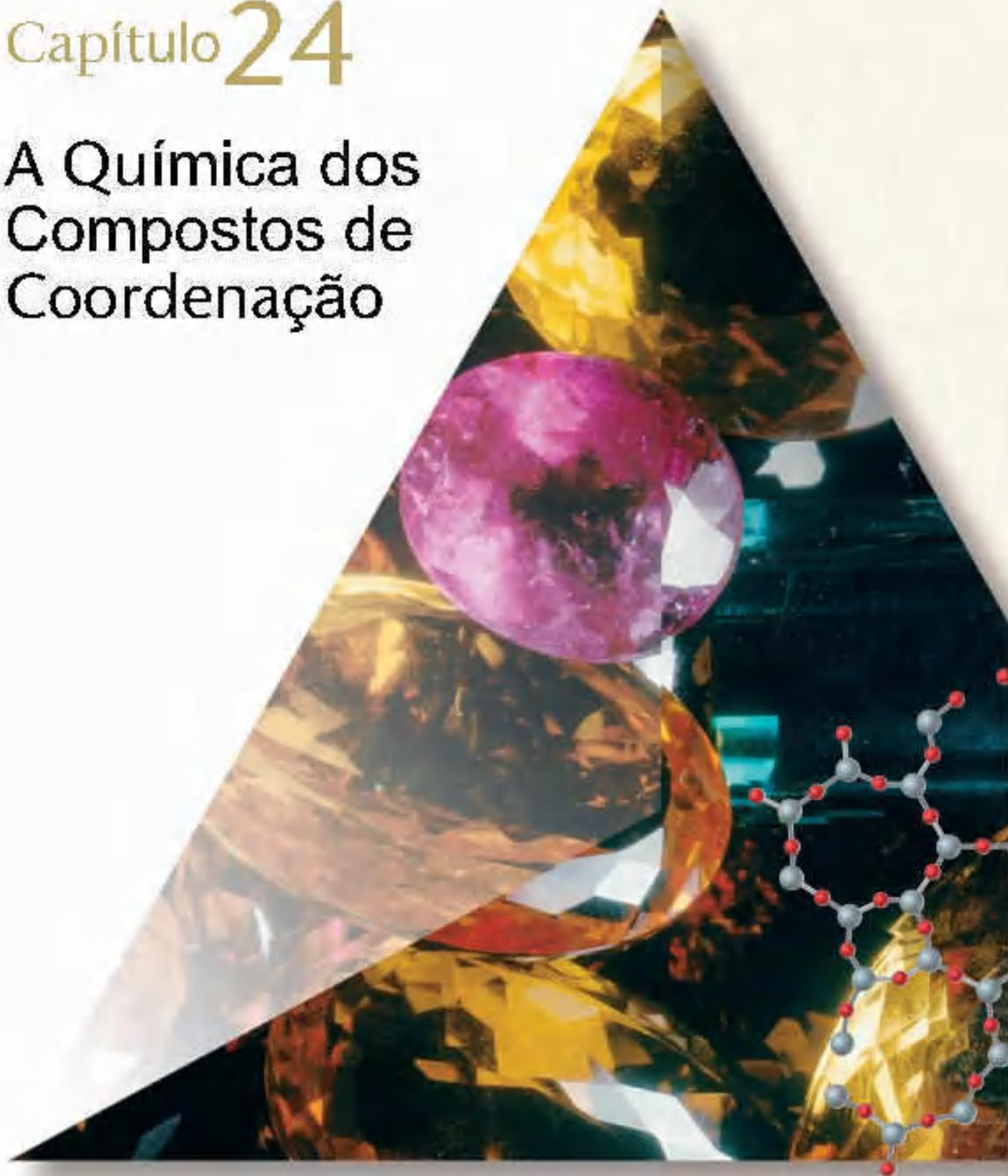
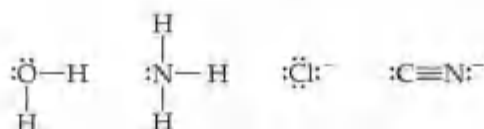
[23.77] Os calores de atomização, ΔH_{atom}, em kJ/mol, da primeira série de transição dos elementos são como seguem:

Elemento	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
ΔH_{atom}	178	378	471	515	397	281	415	426	431	338

(a) Escreva uma equação para o processo envolvido na atomização e descreva as variações eletrônicas e estruturais ocorridas. **(b)** O ΔH_{atom} varia irregularmente na série após V. Como isso pode ser explicado, no mínimo em parte, usando as configurações eletrônicas dos átomos gasosos? (*Dica*: recorra às abordagens das seções 6.8 e 6.9.)

Capítulo 24

A Química dos Compostos de Coordenação

:Ö—H (com H ligado ao O) :N—H (com dois H ligados ao N) $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$ $:C{\equiv}N:^-$

Ao formar um complexo, diz-se que os ligantes coordenam-se ao metal.

Desenvolvimento da química de coordenação: teoria de Werner

Como os compostos de metais de transição exibem belas cores, a química desses elementos fascinava demais os químicos mesmo antes que a tabela periódica fosse introduzida. No final do século XVIII até o século XIX, muitos compostos de coordenação foram isolados e estudados. Esses compostos mostraram propriedades que pareciam confusas à luz das teorias de ligação da época. A Tabela 24.1, por exemplo, relaciona uma série de compostos que resultam da reação de cloreto de cobalto(III) com amônia. Esses compostos têm cores surpreendentemente diferentes. Mesmo os dois últimos relacionados, ambos formulados como $CoCl_3 \cdot 4NH_3$, têm cores diferentes.

Todos os compostos da Tabela 24.1 são eletrólitos fortes (Seção 4.1), mas produzem diferentes números de íons quando dissolvidos em água. Por exemplo, a dissolução de $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ em água produz quatro íons por fórmula unitária, enquanto $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ produz apenas três íons por fórmula unitária. Além disso, a reação dos compostos com excesso de nitrato de prata aquoso leva à precipitação de quantidades variáveis de $AgCl(s)$; a precipitação de $AgCl(s)$ dessa maneira é geralmente usada para 'testar' o número de íons Cl^- 'livres' em um composto iônico. Quando $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ é tratado com um excesso de $AgNO_3(aq)$, três mols de $AgCl(s)$ são produzidos por mol de complexo, logo os três íons Cl^- na fórmula podem reagir para formar $AgCl(s)$. Em contraste, quando $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ é tratado com $AgNO_3(aq)$ de maneira semelhante, apenas 2 mols de $AgCl(s)$ precipitam por mol de complexo; um dos íons Cl^- no composto não reage para formar $AgCl(s)$. Esses resultados estão resumidos na Tabela 24.1.

Em 1893 o químico suíço Alfred Werner (1866–1919) propôs uma teoria que explicou com sucesso as observações da Tabela 24.1, tornando-se a base para o entendimento da química de coordenação. Werner propôs que os íons metálicos exibem tanto valências 'primárias' quanto 'secundárias'. A valência primária é o estado de oxidação do metal, que para os complexos da Tabela 24.1 é +3. (Seção 4.4) A valência secundária é o número de átomos diretamente ligados ao íon metálico, que também é chamada **número de coordenação**. Para esses complexos de cobalto, Werner deduziu um número de coordenação seis com os ligantes em um arranjo octaédrico (Figura 9.9) ao redor do íon Co.

A teoria de Werner forneceu uma bela explicação para os resultados da Tabela 24.1. As moléculas de NH_3 nos complexos são ligantes unidos ao íon Co; se existem menos de seis moléculas de NH_3, os ligantes restantes são íons Cl^-. O metal central e os ligantes unidos a ele constituem a **esfera de coordenação** do complexo. Ao escrever a fórmula química para um composto de coordenação, Werner sugeriu o uso de colchetes para diferenciar os grupos na esfera de coordenação das outras partes do composto. Ele, conseqüentemente,

Violeta

(a)

Verde

(b)

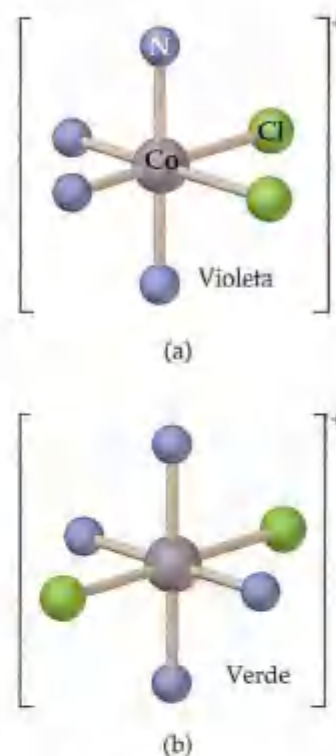



Figura 24.1 As duas formas (isômeros) do complexo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. Em (a) *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ os dois ligantes Cl ocupam vértices adjacentes do octaedro, enquanto em (b) *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ eles são opostos entre si. (As esferas azuis representam os ligantes NH_3 coordenados.)

TABELA 24.1 Propriedades de alguns complexos de cobalto(III) com amônia

Formulação original	Cor	Íons por fórmula unitária	Íons Cl^- 'livres' por fórmula unitária	Formulação moderna
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Laranja	4	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Roxo	3	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Verde	2	1	*trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Violeta	2	1	*cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

propôs que $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ e $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ são mais bem escritos como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ e $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, respectivamente. Ele propôs também que os íons cloreto que eram parte da esfera de coordenação estivessem ligados tão fortemente que não se tornassem livres quando o complexo fosse dissolvido em água. Portanto, a dissolução de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ em água produz um íon $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ e dois íons Cl^-; apenas dois íons Cl^- 'livres' são capazes de reagir com $Ag^+(aq)$ para formar $AgCl(s)$.

As idéias de Werner explicaram também por que existem duas formas distintamente diferentes de $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Usando os postulados de Werner, formulamos o composto como $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Como mostrado na Figura 24.1, existem duas maneiras diferentes de arranjar os ligantes no complexo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, chamadas formas *cis* e *trans*. Em *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ os dois ligantes cloreto ocupam vértices adjacentes do arranjo octaédrico. No *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ os cloretos estão opostos entre si. Como visto na Tabela 24.1, a diferença nesses arranjos faz com que os complexos tenham diferentes cores.

O discernimento da ligação nos compostos de coordenação que Werner forneceu é ainda mais notável quando percebemos que essa teoria foi anterior às idéias de Lewis sobre ligações covalentes em mais de 20 anos! Por causa de suas enormes contribuições para a química de coordenação, Werner recebeu Prêmio Nobel de Química em 1913.

COMO FAZER 24.1

O paládio(II) tende a formar complexos com um número de coordenação 4. Um dos compostos foi originalmente formulado como $PdCl_2 \cdot 3NH_3$. **(a)** Sugira a formulação apropriada de compostos de coordenação para esse composto. **(b)** Suponha que uma solução aquosa desse composto seja tratada com excesso de $AgNO_3(aq)$. Qual quantidade de matéria de $AgCl(s)$ é formada por mol de $PdCl_2 \cdot 3NH_3$?

Solução (a) Análise e Planejamento: dados o número de coordenação de Pd(II) e os outros grupos no composto, temos de escrever a fórmula corretamente. Para tal, precisamos determinar quais ligantes estão unidos a Pd(II) no composto.

Resolução: por analogia aos complexos de cobalto(III) com amônia, podemos esperar que os três grupos NH_3 de $PdCl_2 \cdot 3NH_3$ servem como ligantes unidos ao íon Pd(II). O quarto ligante ao redor de Pd(II) é um dos íons cloreto. O segundo íon cloreto não é um ligante; ele funciona apenas como um ânion nesse composto iônico. Concluímos que a formulação correta é $[Pd(NH_3)_3Cl]Cl$.

(b) Esperamos que o íon cloreto que funciona como um ligante não seja precipitado como $AgCl(s)$, seguindo a reação com $AgNO_3(aq)$. Portanto, apenas o único Cl^- 'livre' pode reagir. Conseqüentemente, esperamos produzir um mol de $AgCl(s)$ por mol de complexo. A equação balanceada é a seguinte:

$$[Pd(NH_3)_3Cl]Cl(aq) + AgNO_3(aq) \longrightarrow [Pd(NH_3)_3Cl]NO_3(aq) + AgCl(s)$$

Essa é uma reação de metátese (Seção 4.2) na qual um dos cátions é o íon complexo $[Pd(NH_3)_3Cl]^+$.

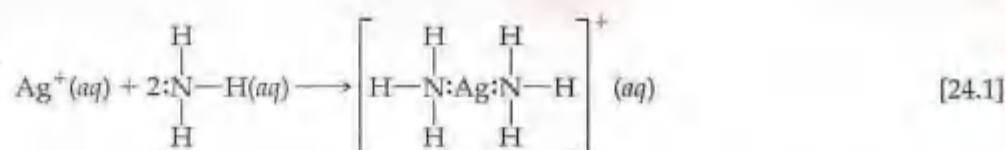
PRATIQUE

Determine o número de íons produzido por fórmula unitária em uma solução aquosa de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Resposta: três (o íon complexo e dois íons cloreto).

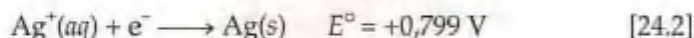
Ligação metal–ligante

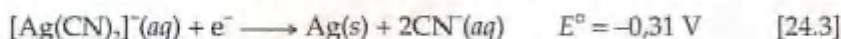
A ligação entre um ligante e um íon metálico é um exemplo de interação entre uma base de Lewis e um ácido de Lewis. ∞ (Seção 16.11) Como os ligantes têm pares de elétrons não-compartilhados, eles podem funcionar como bases de Lewis (doadores de par de elétrons). Os íons metálicos (especialmente os íons de metais de transição) têm orbitais de valência vazios, de forma que podem atuar como ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons). Podemos visualizar a ligação entre o íon metálico e o ligante como resultado do compartilhamento de um par de elétrons que inicialmente estava no ligante:

$$Ag^+(aq) + 2:NH_3(aq) \longrightarrow [H_3N:Ag:NH_3]^+(aq) \qquad [24.1]$$

A formação das ligações metal–ligante podem alterar profundamente as propriedades que observamos para o íon metálico. Um complexo metálico é uma espécie química distinta que tem propriedades físicas e químicas dife-

rentes do íon metálico e dos ligantes a partir dos quais é formado. Os complexos, por exemplo, podem ter cores que diferem dramaticamente das de seus íons metálicos e ligantes constituintes. A Figura 24.2 mostra a variação de cor que ocorre quando as soluções aquosas de SCN^- e Fe^{3+} são misturadas, formando $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

A formação de complexo pode também mudar significativamente outras propriedades dos íons metálicos, como facilidade de oxidação ou de redução. Ag^+, por exemplo, é facilmente reduzido em água.

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}799\ V \qquad [24.2]$$

Em comparação, o íon $[Ag(CN)_2]^-$ não é facilmente reduzido porque a complexação por íons CN^- estabiliza a prata no estado de oxidação +1.

$$[Ag(CN)_2]^-(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2CN^-(aq) \qquad E° = -0{,}31\ V \qquad [24.3]$$

Os íons metálicos hidratados são íons complexos nos quais o ligante é a água. Portanto, $Fe^{3+}(aq)$ consiste em grande parte em $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Seção 16.11) Os íons complexos formam-se em soluções aquosas a partir de reações nas quais ligantes como NH_3, SCN^- e CN^- substituem as moléculas de H_2O na esfera de coordenação do íon metálico.

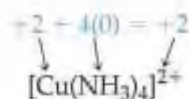
(a)

(b)

Figura 24.2 Quando uma solução aquosa de NH_4SCN é adicionada a uma solução aquosa de Fe^{3+} (amarela) (a), forma-se o íon intensamente colorido (vermelho) (b) $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

Cargas, números de coordenação e geometrias

A carga de um complexo é a soma das cargas do metal central e de seus ligantes circundantes. Em $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ podemos deduzir a carga no complexo se primeiro percebemos que SO_4 representa o íon sulfato e, em conseqüências tem carga 2 –. Uma vez que o composto é neutro, o íon complexo deve ter carga 2+, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Podemos, assim, usar a carga do íon complexo para deduzir o número de oxidação do cobre. Como os ligantes NH_3 são moléculas neutras, o número de oxidação do cobre deve ser +2.

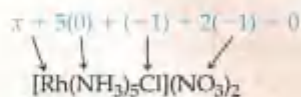
$$+2 + 4(0) = +2$$
$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

COMO FAZER 24.2

Qual é o número de oxidação do metal central em $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$?

Solução

Análise e Planejamento: para determinarmos o número de oxidação do átomo de Rh, é preciso deduzir com quais cargas os outros grupos contribuem para a substância. A carga total é zero, logo o número de oxidação do metal deve balancear a carga devida ao resto do composto.

Resolução: o grupo NO_3 é o ânion nitrato, que tem carga 1–, NO_3^-. Os ligantes NH_3 são neutros e Cl é um íon cloreto coordenado, que tem carga 1–, Cl^-. A soma de todas as cargas deve ser zero.

$$x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$
$$[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$$

O número de oxidação do ródio, x, deve, por isso, ser +3.

PRATIQUE

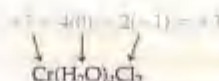
Qual é a carga do complexo formado por um íon metálico de platina(II) rodeado por duas moléculas de amônia e dois íons brometo?

Resposta: zero.

COMO FAZER 24.3

Um íon complexo contém um cromo(III) ligado a quatro moléculas de água e a dois íons cloreto. Qual é sua fórmula?

Solução O estado de oxidação do metal é +3, a água é neutra e o cloreto tem carga 1–:

$$\overset{+3\ +\ 4(0)\ +\ 2(-1)\ =\ +1}{Cr(H_2O)_4Cl_2}$$

A carga no íon é 1+, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$.

PRATIQUE

Escreva a fórmula para o complexo descrito no quadro "Pratique" que acompanha "Como fazer 24.2".

Resposta: $[Pt(NH_3)_2Br_2]$

Recorde-se de que o número de átomos diretamente ligados ao átomo metálico em um complexo é chamado *número de coordenação*. O átomo do ligante unido diretamente ao metal é chamado **átomo doador**. O nitrogênio, por exemplo, é o átomo doador no complexo $[Ag(NH_3)_2]^+$ mostrado na Equação 24.1. O íon prata em $[Ag(NH_3)_2]^+$ tem número de coordenação 2, enquanto cada íon cobalto nos complexos de Co(III) na Tabela 24.1 tem número de coordenação 6.

Alguns íons metálicos apresentam números de coordenação constantes. O número de coordenação do cromo(III) e do cobalto(III) é, por exemplo, invariavelmente 6, enquanto o da platina é sempre 4. Entretanto, os números de coordenação da maioria dos íons metálicos variam de acordo com o ligante. Os números de coordenação mais comuns são 4 e 6.

O número de coordenação de um íon metálico é geralmente influenciado pelos tamanhos relativos do íon metálico e dos ligantes circundantes. À medida que um ligante se torna maior, menos ligantes podem se coordenar ao íon metálico. Portanto, o ferro(II) é capaz de coordenar-se a seis fluoretos em $[FeF_6]^{3-}$, mas coordena-se apenas a quatro cloretos em $[FeCl_4]^-$. Os ligantes que transferem carga negativa substancial ao metal também produzem números de coordenação reduzidos. Por exemplo, seis moléculas neutras de amônia podem coordenar-se ao níquel(II), formando $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, mas apenas quatro íons cianeto carregados negativamente podem se coordenar, formando $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Complexos tetracoordenados têm duas geometrias comuns — tetraédrica e quadrática plana — como mostrado na Figura 24.3. A geometria tetraédrica é a mais comum das duas, sendo particularmente comum entre os metais que não são de transição. A geometria quadrática plana é característica de íons de metais de transição com oito elétrons *d* no nível de valência, tais como platina(II) e ouro(III).

A grande maioria dos complexos hexacoordenados têm geometria octaédrica, como mostrado na Figura 24.2(a). O octaedro é geralmente representado como um quadrado planar com ligantes acima e abaixo do plano, como na Figura 24.4(b). Recorde-se, entretanto, que todas as posições em um octaedro são geometricamente equivalentes. (Seção 9.2)

Figura 24.3 Estruturas de (a) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ e (b) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, ilustrando as geometrias tetraédrica e quadrática plana, respectivamente. Essas são duas geometrias comuns para os complexos nos quais o íon metálico tem número de coordenação 4.

(a) (b)

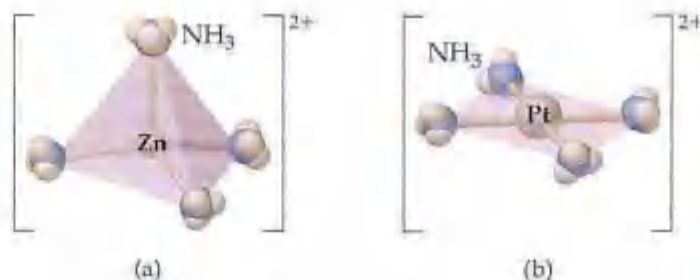
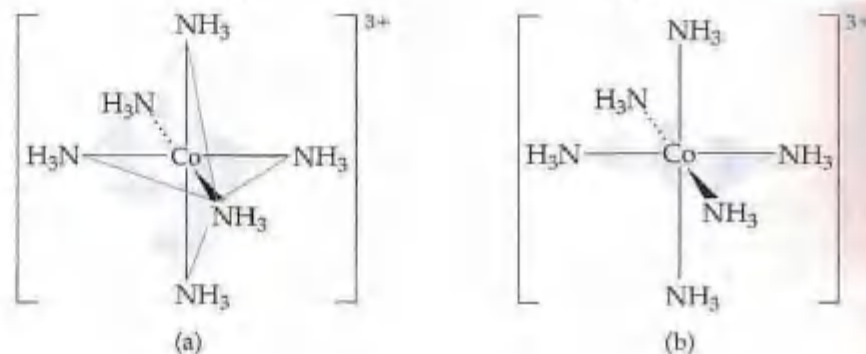



Figura 24.4 Duas representações de uma esfera de coordenação octaédrica; o arranjo geométrico comum para complexos nos quais o íon metálico tem número de coordenação 6.

24.2 Ligantes com mais de um átomo doador

Os ligantes que temos abordado até aqui, como NH_3 e Cl^-, são chamados **ligantes monodentados** (do latim, 'uma dentada'). Esses ligantes possuem um único átomo doador e são capazes de ocupar apenas um sítio em uma esfera de coordenação. Alguns ligantes podem ter dois ou mais átomos doadores, podendo coordenar-se simultaneamente a um íon metálico, conseqüentemente ocupando dois ou mais sítios de coordenação. Eles são chamados **ligantes polidentados** ('muitas dentadas'). Como parecem agarrar o metal entre dois ou mais átomos doadores, os ligantes polidentados são também conhecidos como **agentes quelantes** (da palavra grega *chele*, 'garra'). Um ligante desse tipo é a *etilenodiamina*.

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

Figura 24.5 Íon $[Co(en)_3]^{3+}$ mostrando como cada ligante bidentado etilenodiamina é capaz de ocupar duas posições na esfera de coordenação.

A etilenodiamina, abreviada como en, tem dois átomos de nitrogênio (mostrados em azul) que têm pares de elétrons não-compartilhados. Esses átomos doadores estão suficientemente separados de forma que o ligante possa se envolver ao redor do metal em posições adjacentes. O íon $[Co(en)_3]^{3+}$, que contém três ligantes etilenodiamina em uma esfera de coordenação octaédrica do cobalto(III), é mostrado na Figura 24.5. Observe que a etilenodiamina foi escrita em uma notação abreviada com dois átomos de nitrogênio conectados por um arco. A etilenodiamina é um **ligante bidentado** (ligante de duas dentadas) porque ela pode ocupar dois sítios de coordenação. As estruturas de vários outros ligantes bidentados são mostradas na Figura 24.6.

MODELO 3-D
Íon oxalato

Íon oxalato — *Orto*-fenantrolina (*o*-fen) — Íon carbonato — Bipiridina (bipi)

Figura 24.6 Estrutura de alguns ligantes bidentados. Os átomos coordenados estão em azul.

O íon etilenodiaminatetraacetato, abreviado como $[EDTA]^{4-}$, é um importante ligante polidentado que tem seis átomos doadores.

$$[EDTA]^{4-}$$

Figura 24.7 Íon $[CoEDTA]^-$, mostrando como o íon etilenodiaminatetracetato é capaz de empacotar-se ao redor de um íon metálico, ocupando seis posições na esfera de coordenação.

Ele pode envolver-se ao redor de um íon metálico usando esses seis átomos doadores, como mostrado na Figura 24.7, apesar de algumas vezes ligar-se a um metal usando apenas cinco dos seis átomos doadores.

Em geral, os ligantes quelantes formam complexos mais estáveis que os monodentados relacionados. As constantes de formação para $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ e $[Ni(en)_3]^{2+}$, mostradas nas equações 24.4 e 24.5, ilustram essa observação.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 6H_2O(l) \quad K_f = 1{,}2 \times 10^9 \qquad [24.4]$$

$$[Ni(H_2O_6)]^{2+}(aq) + 3en(aq) \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 6H_2O(l) \qquad K_f = 6{,}8 \times 10^{17} \qquad [24.5]$$

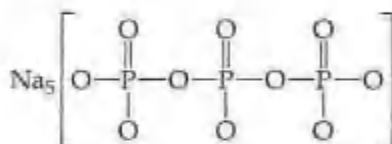
Apesar de o átomo doador ser o nitrogênio em ambos os casos, $[Ni(en)_3]^{2+}$ tem uma constante de formação que é 10^8 vezes maior do que a constante de formação para $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. As constantes de formação geralmente maiores para os ligantes polidentados em comparação com os monodentados é conhecida como **efeito quelato**. Examinaremos a origem desse efeito em maiores detalhes no quadro "Um olhar mais de perto", nesta seção.

MODELO 3-D
$[EDTA]^{4-}$

Os agentes quelantes são geralmente usados para prevenir uma ou mais das reações costumeiras de um íon metálico sem removê-lo da solução. Por exemplo, um íon metálico que interfere com uma análise química pode geralmente ser complexado e sua interferência, com isso, removida. De certo modo, o agente quelante esconde o íon metálico. Por essa razão, os cientistas algumas vezes referem-se a esses ligantes como agentes seqüestradores. (A palavra *seqüestro* significa remover, colocar de lado ou separar.)

Os fosfatos como o trifosfato de sódio, mostrado aqui, são usados para complexar ou seqüestrar íons metálicos em água dura de forma que esses íons não possam interferir com a ação de sabão ou detergentes: (Seção 18.6)

$$Na_5\left[\begin{array}{c} O\quad\ O\quad\ O \\ \| \quad\ \ \| \quad\ \ \| \\ O-P-O-P-O-P-O \\ | \quad\ \ | \quad\ \ | \\ O\quad\ O\quad\ O \end{array}\right]$$

Figura 24.8 Líquens crescendo em uma superfície rochosa. Os líquens obtêm os nutrientes necessários para o crescimento de uma variedade de fontes. Usando agentes quelantes, eles são capazes de extrair os elementos metálicos das rochas nas quais eles crescem.

Os agentes quelantes como EDTA são usados em produtos de consumo, incluindo muitos alimentos preparados como molhos de saladas e sobremesas congeladas, para complexar traços de íons metálicos que catalisam as reações de decomposição. Os agentes quelantes são usados na medicina para remover íons como Hg^{2+}, Pb^{2+} e Cd^{2+}, que são prejudiciais à saúde. Um método de tratar envenenamento por chumbo é administrar $Na_2[Ca(EDTA)]$. O EDTA quela-se ao chumbo, permitindo que ele seja removido do corpo pela urina. Os agentes quelantes são também bastante comuns na natureza. Os musgos e os líquens eliminam agentes quelantes para capturar íons metálicos das pedras em que habitam (Figura 24.8).

Metais e quelatos nos sistemas vivos

Dez dos 29 elementos que se sabe serem necessários para a vida humana são metais de transição. ("A química e a vida", Seção 2.7) Esses dez — V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e Cd — devem seus papéis nos sistemas vivos principalmente a suas habilidades para formar complexos com uma variedade de grupos doadores presentes nos sistemas biológicos. Os íons metálicos são parte integrante de muitas enzimas, que são os catalisadores do corpo. (Seção 14.7)

Um olhar mais de perto Entropia e efeito quelato

Quando examinamos a termodinâmica mais de perto no Capítulo 19, aprendemos que muitos processos químicos são dirigidos por variações positivas na entropia do sistema. (Seção 19.3) A estabilidade especial associada à formação de quelatos, chamado *efeito quelato*, pode também ser explicada ao se examinar as variações de entropia que ocorrem quando os ligantes polidentados se ligam a um íon metálico. Para compreender melhor este efeito, vamos examinar algumas reações do complexo quadrado plano $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, nas quais duas moléculas de H_2O ligadas ao íon Cu(II) são substituídas por outros ligantes. Primeiro, vamos considerar a substituição do ligante H_2O por NH_3, a 27 °C, para formar $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$, a estrutura mostrada na Figura 24.9(a).

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 2NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

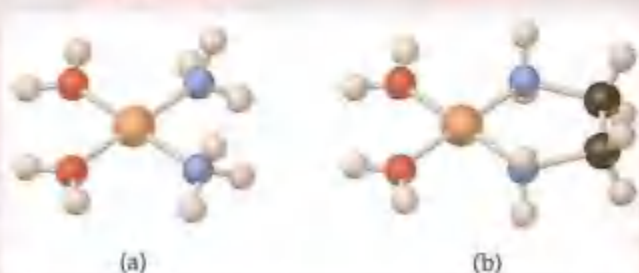
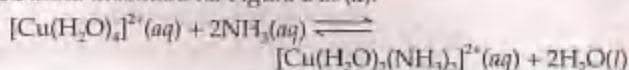



Figura 24.9 Substituição do ligante H_2O por NH_3, a 27 °C, para formar: (a) $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ e (b) $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$. As esferas vermelhas representam os ligantes H_2O, e as esferas azuis os ligantes NH_3 ou en.

$\Delta H^\circ = -46$ kJ; $\Delta S^\circ = -8{,}4$ J/K; $\Delta G^\circ = -43$ kJ

Os dados termodinâmicos fornecem informações sobre as habilidades relativas de H_2O e NH_3 de funcionar como ligantes nesses sistemas. Em geral, NH_3 liga-se mais fortemente a íons metálicos que a H_2O, logo esses tipos de reações de substituição são exotérmicas ($\Delta H < 0$). A ligação mais forte dos ligantes NH_3 também fazem com que $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ seja mais rígido, o que provavelmente é a razão pela qual a variação da entropia para a reação seja ligeiramente negativa. Usando a Equação 19.18, podemos usar o valor de ΔG° para calcular a constante de equilíbrio da reação a 27 °C. O valor resultante, $K_{eq} = 3{,}1 \times 10^7$, nos diz que o equilíbrio se localiza bem à direita, favorecendo a substituição de H_2O por NH_3. Para esse equilíbrio, a variação na entalpia é grande e negativa o suficiente para superar a variação negativa na entropia.

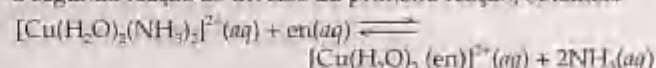
Como essa situação variaria se, em vez de dois ligantes NH_3, usamos um ligante bidentado etilenodiamina (en) para formar $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ (Figura 24.9(b))? A reação de equilíbrio e os dados termodinâmicos são:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + en(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2]^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$$

$\Delta H^\circ = -54$ kJ; $\Delta S^\circ = +23$ J/K; $\Delta G^\circ = -61$ kJ

O ligante en se une de forma mais fortemente a um íon Cu^{2+} que dois ligantes NH_3, logo a variação de entalpia na formação de $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ é ligeiramente mais negativa que para $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$. Entretanto, existe uma grande diferença na variação de entropia. Enquanto a variação de entropia para a formação de $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ é negativa, a variação de entropia para a formação de $Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ é positiva, indicando maior grau de desordem. Podemos explicar essa observação usando os conceitos que abordamos na Seção 19.4. Como um único ligante ocupa dois sítios de coordenação, duas moléculas de H_2O são liberadas com a ligação de um ligante en. Assim, existem três moléculas no lado direito da equação, enquanto há apenas duas no lado esquerdo, todas elas partes da mesma solução aquosa. O maior número de moléculas à direita leva a uma variação de entropia positiva para o equilíbrio. O valor ligeiramente mais negativo de ΔH° acoplado com a variação de entropia positiva leva a um valor muito mais negativo de ΔG° e a uma correspondente constante de equilíbrio maior: $K_{eq} = 4{,}2 \times 10^{10}$.

Podemos combinar as equações anteriores para mostrar que a formação de $Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ é termodinamicamente preferível à formação de $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$. Se adicionarmos a segunda reação ao inverso da primeira reação, obtemos:

$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(aq) + en(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(aq) + 2NH_3(aq)$$

Os dados termodinâmicos para essa reação de equilíbrio podem ser obtidos a partir dos dados fornecidos anteriormente:

$$\Delta H^\circ = (-54 \text{ kJ}) - (-46 \text{ kJ}) = -8 \text{ kJ}$$
$$\Delta S^\circ = (+23 \text{ J/K}) - (-8{,}4 \text{ J/K}) = +31 \text{ J/K}$$
$$\Delta G^\circ = (-61 \text{ kJ}) - (-43 \text{ kJ}) = -18 \text{ kJ}$$

Observe que a 27 °C (300 K), a contribuição entrópica ($-T\Delta S^\circ$) para a variação da energia livre é negativa e maior, em ordem de grandeza, que a contribuição entálpica (ΔH°). O valor resultante de K_{eq} para essa reação, $1{,}4 \times 10^3$, mostra que a formação do complexo quelato é muito mais favorável.

O efeito quelato é importante na bioquímica e na biologia molecular. A estabilização termodinâmica adicional fornecida pelos efeitos entrópicos ajuda a estabilizar complexos metálicos quelatos biológicos, como porfirinas, e pode levar a alterações de oxidação do íon metálico, enquanto mantém a integridade estrutural do complexo.

Apesar de nossos corpos necessitarem de apenas pequenas quantidades de metais, as deficiências podem levar a sérias doenças. A deficiência de manganês, por exemplo, pode levar a desordens convulsivas. Alguns pacientes epilépticos têm sido auxiliados pela adição de manganês à dieta.

Entre os mais importantes agentes quelantes na natureza estão aqueles derivados da molécula de *porfina*, mostrada na Figura 24.10. Essa molécula pode se coordenar a um metal usando os quatro átomos de nitrogênio como doadores. Com a coordenação ao metal, os dois átomos de H mostrados ligados ao nitrogênio são deslocados. Os complexos derivados da porfina são chamados **porfirinas**. As porfirinas contêm diferentes íons metálicos e têm diferentes grupos substituintes ligados aos átomos de carbono na periferia dos ligantes. Dois dos mais importantes compostos de porfirina ou semelhantes à porfirina são o *heme*, que contém Fe(II), e a *clorofila*, que contém Mg(II).

Figura 24.10 A estrutura da molécula de porfina. Essa molécula forma um ligante tetradentado com a perda de dois prótons ligados aos átomos de nitrogênio. A porfina é o componente básico das porfirinas, complexos que têm uma variedade de papéis na natureza.

A Figura 24.11 mostra uma estrutura esquemática da mioglobina, proteína que contém um grupo heme. A mioglobina é uma *proteína globular*, que se dobra em forma compacta e aproximadamente esférica. As proteínas globulares geralmente são solúveis em água e móveis dentro das células. A mioglobina é encontrada nas células do músculo esquelético, particularmente em focas, baleias e toninhas. Ela armazena oxigênio nas células até que este seja necessário para atividades metabólicas. A hemoglobina, a proteína que transporta oxigênio no sangue humano, é constituída de quatro subunidades contendo heme, cada uma das quais muito similar à mioglobina.

O ambiente de coordenação do ferro na mioglobina e na hemoglobina é ilustrado esquematicamente na Figura 24.12. O ferro está coordenado aos quatro átomos de nitrogênio da porfirina e a um átomo de nitrogênio da

Figura 24.11 Estrutura esquemática da mioglobina, proteína que armazena oxigênio nas células. A mioglobina tem massa molecular de aproximadamente 18.000 *u* e contém uma unidade heme, simbolizada pelo disco vermelho. A unidade heme está ligada à proteína por um ligante contendo nitrogênio, representado pelo N azul à esquerda. Na forma oxigenada, uma molécula de O_2 está coordenada ao grupo heme, como mostrado. A estrutura tridimensional da cadeia protéica é representada pelo cilindro roxo. As seções helicoidais são representadas por linhas tracejadas. A proteína se enrola para fazer um tipo de bolso para o grupo heme.

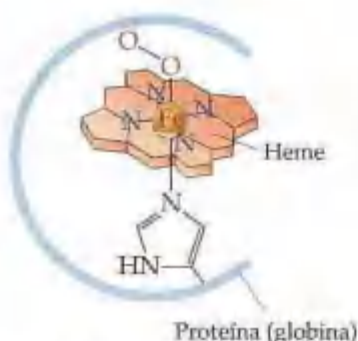
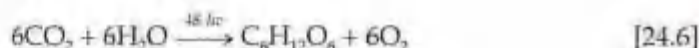



Figura 24.12 Representação esquemática da oximioglobina ou da oxiemoglobina. O ferro está ligado a quatro átomos de nitrogênio da porfirina, a um nitrogênio de uma proteína circundante, e a uma molécula de O_2.

Figura 24.13 Estrutura da clorofila a. Todas as moléculas de clorofila são basicamente parecidas; diferem apenas em detalhes das cadeias laterais.

cadeia protéica. A sexta posição ao redor do ferro é ocupada pelo oxigênio (na oxiemoglobina, a forma vermelha-clara) ou pela água (na deoxiemoglobina, na forma vermelha-apurpurada). A forma oxi é mostrada na Figura 24.12. Algumas substâncias, como CO, são venenosas porque se ligam ao ferro mais fortemente que O_2. ∞ (Seção 18.4)

As **clorofilas**, porfirinas que contêm Mg(II), são os componentes-chave na conversão da energia solar em formas que podem ser usadas pelos organismos vivos. Esse processo, chamado **fotossíntese**, ocorre nas folhas de plantas verdes. Na fotossíntese, o dióxido de carbono e a água são convertidos em carboidratos, com liberação de oxigênio.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{48\ h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad [24.6]$$

O produto dessa reação é a glicose do açúcar, $C_6H_{12}O_6$, que funciona como um combustível nos sistemas biológicos. ∞ (Seção 5.8) A formação de um mol de glicose requer a absorção de 48 mols de fótons da luz solar ou outras fontes de luz. Os fótons são absorvidos pelos pigmentos que contêm clorofila nas folhas das plantas. A estrutura da clorofila mais abundante, chamada clorofila *a*, é mostrada na Figura 24.13.

As clorofilas contêm um íon Mg^{2+} ligado a quatro átomos de nitrogênio arranjados ao redor do metal em uma matriz quadrática. Os átomos de nitrogênio são parte de um anel semelhante à porfina (Figura 24.10). A série de ligações duplas alternadas, ou *conjugadas*, no anel que rodeia o íon metálico é similar às encontradas em muitos pigmentos orgânicos. ∞ ("A química no trabalho", Seção 9.8) Esse sistema conjugado de ligações duplas faz com que seja possível para a clorofila absorver luz fortemente na região visível do espectro. A Figura 24.14 compara o espectro de absorção da clorofila com a distribuição de energia solar visível na superfície da Terra. A clorofila é verde porque absorve a luz no vermelho (absorção máxima a 655 nm) e a luz no azul (absorção máxima a 430 nm), bem como transmite a luz no verde.

A energia solar absorvida pela clorofila é convertida por uma série de etapas complexas em energia química. Essa energia armazenada é a seguir usada para levar a reação para a direita na Equação 24.6, sentido no qual ela é altamente endotérmica. A fotossíntese da planta é uma máquina natural de conversão de energia solar; todos os sistemas vivos na Terra dependem dela para a existência contínua (Figura 24.15).

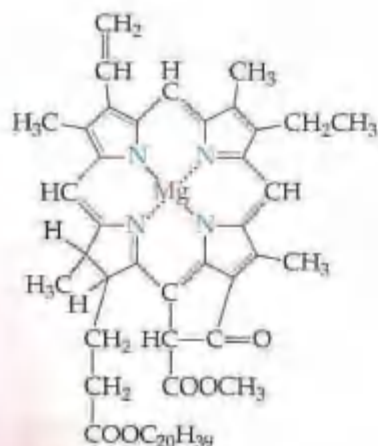
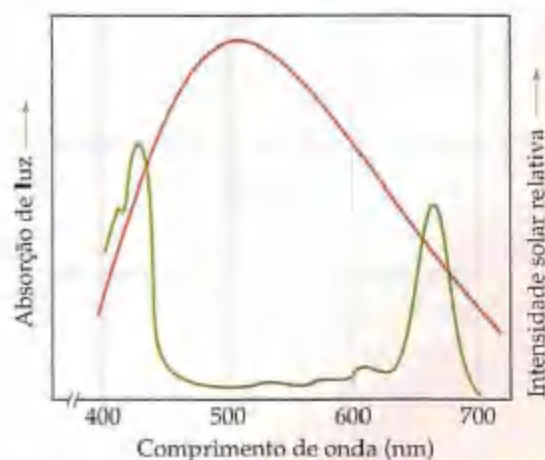



Figura 24.14 Espectro de absorção da clorofila (curva verde), em comparação com a radiação solar no nível do solo (curva vermelha).

Figura 24.15 A absorção e a conversão de energia solar que ocorre nas folhas fornecem a energia necessária para dirigir todos os processos vivos das plantas, incluindo o crescimento.

A química e a vida Batalha pelo ferro nos sistemas vivos

Apesar de o ferro ser o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, os sistemas vivos têm dificuldade em assimilar ferro suficiente para satisfazer suas necessidades. Conseqüentemente, a anemia por ferropriva é um problema comum nos humanos. Nas plantas, a clorosis, deficiência de ferro que resulta no amarelamento das folhas, também é corriqueira. Os sistemas vivos têm dificuldade em assimilar o ferro porque a maior parte dele nos compostos da natureza tem solubilidade muito baixa em água. Os microorganismos têm se adaptado a esse problema eliminando um composto que se liga ao ferro, chamado *sideroforo*, que forma um complexo de ferro(III) solúvel em água extremamente estável. Um complexo desse tipo é chamado *ferricromo*; sua estrutura é mostrada na Figura 24.16. A força em se ligar ao ferro do sideroforo é tão grande que ele pode extrair ferro de vidraria Pyrex™, solubilizando facilmente o ferro em óxidos de ferro.

Figura 24.16 A estrutura do ferricromo. Nesse complexo um íon Fe^{3+} está coordenado por seis átomos de oxigênio. O complexo é muito estável; ele tem uma constante de formação de aproximadamente 10^{30}. A carga total do complexo é zero.

A carga total do ferricromo é zero, o que torna possível para o complexo passar pelas paredes bastante hidrofóbicas das células. Quando uma solução diluída de ferricromo é adicionada a uma suspensão de célula, o ferro é encontrado inteiramente dentro das células em uma hora. Quando o ferricromo entra na célula, o ferro é removido por uma reação catalisada por enzima que reduz o ferro a ferro(II). O ferro em estado de oxidação mais baixo não é fortemente complexado pelo sideroforo. Os microorganismos, dessa forma, adquirem ferro eliminando um sideroforo em seus ambientes imediatos, em seguida obtendo o complexo de ferro resultante para dentro da célula. O processo como um todo está ilustrado na Figura 24.17.

Nos humanos, o ferro é assimilado dos alimentos pelo intestino. Uma proteína chamada *transferrina* liga-se ao ferro e o transporta pela parede do intestino para distribuí-lo aos outros tecidos no corpo. Um adulto normal possui um total de 4 g de ferro. Em certo momento, aproximadamente 3 g, ou 75%, desse ferro estará no sangue, principalmente na forma de hemoglobina. A maior parte do restante é transportada pela transferrina. Uma bactéria que infecta o sangue necessita de uma fonte de ferro para crescer e re-

produzir. A bactéria elimina um sideroforo na corrente sangüínea para competir com a transferrina pelo ferro que ela mantém. As constantes de formação para se ligarem ao ferro são aproximadamente as mesmas para a transferrina e para o sideroforo. Quanto mais ferro disponível para a bactéria, mais rapidamente ela pode reproduzir, e, assim, mais dano ela pode causar ao organismo. Vários anos atrás, os clínicos da Nova Zelândia receitavam suplementos de ferro para as crianças logo após o nascimento. Entretanto, a incidência de determinadas infecções bacterianas era oito vezes maior em crianças tratadas com suplementos de ferro que nas não tratadas. Presumivelmente, a presença de mais ferro no sangue do que o absolutamente necessário faz com que seja mais fácil para as bactérias obter o ferro necessário para seu crescimento e reprodução.

Nos Estados Unidos é uma prática médica comum suplementar o alimento infantil com ferro uma vez durante o primeiro ano de vida, porque o leite materno é virtualmente destituído de ferro. Dado o que é agora conhecido sobre o metabolismo do ferro pelas bactérias, muitos pesquisadores em nutrição acreditam que a suplementação de ferro em geral não é justificada ou inteligente.

Para as bactérias continuarem a se multiplicar na corrente sangüínea, elas devem sintetizar novos suprimentos de sideroforos. Entretanto, a síntese de sideroforos na bactéria é lenta à medida que a temperatura aumenta para mais de 37 °C, e pára completamente a 40 °C. Isso sugere que a febre na presença de um micróbio invasor é um mecanismo usado pelo corpo para destituir a bactéria de ferro.

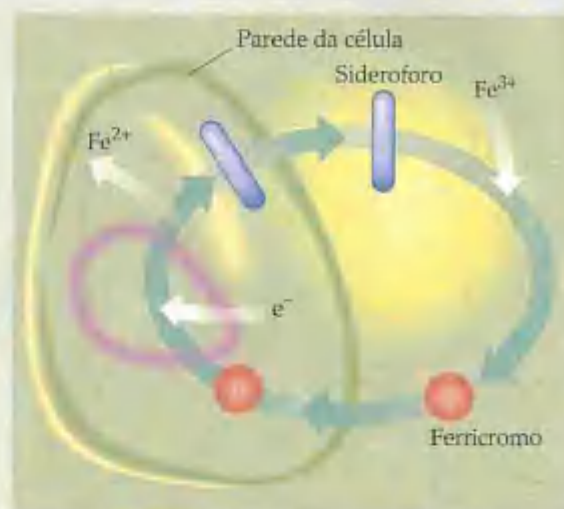



Figura 24.17 Sistema que transporta ferro de uma célula de bactéria. O ligante que se une ao ferro, chamado sideroforo, é sintetizado dentro da célula e eliminado no meio vizinho. Ele reage com o íon Fe^{3+} para formar o sideroforo, que é absorvido pela célula. Dentro da célula o ferricromo é reduzido, formando Fe^{2+}, que não está fortemente ligado pelo sideroforo. Tendo liberado o ferro para uso na célula, o sideroforo pode ser reciclado de volta para dentro do meio.

24.3 Nomenclatura de química de coordenação

No princípio, quando os complexos foram descobertos e poucos eram conhecidos, eles recebiam nomes em homenagem aos químicos que originalmente os prepararam. Alguns desses nomes persistem; por exemplo, a substância vermelha-escura $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ ainda é conhecida como sal de Reinecke. Assim que as estruturas dos complexos foram mais bem entendidas, tornou-se possível dar-lhes nome de maneira mais sistemática. Vamos considerar dois exemplos:

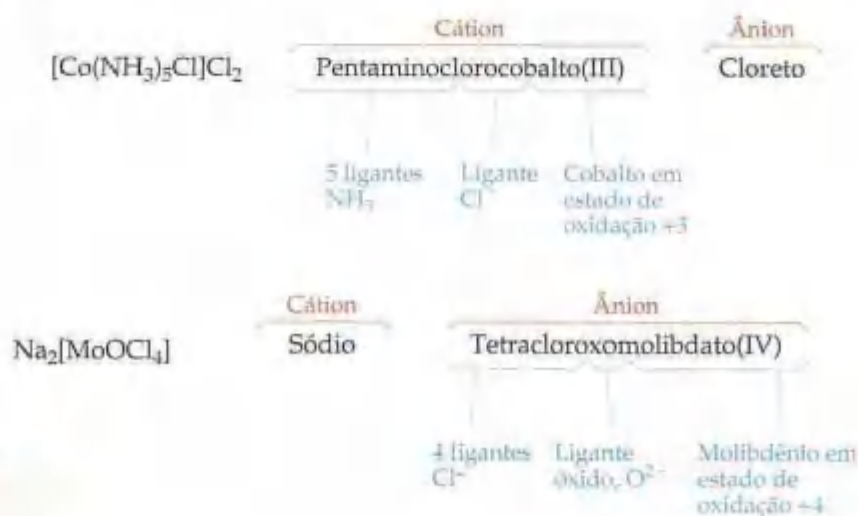



TABELA 24.2 Alguns ligantes comuns

Ligante	Nome nos complexos	Ligante	Nome nos complexos
Azida, N_3^-	Azido	Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Brometo, Br^-	Bromo	Óxido, O^{2-}	Oxo
Cloreto, Cl^-	Cloro	Amônia, NH_3	Amin ou amino
Cianeto, CN^-	Ciano	Monóxido de carbono, CO	Carbonil
Fluoreto, F^-	Fluoro	Etilenodiamina, en	Etilenodiamina
Hidróxido, OH^-	Hidroxo	Piridina, C_5H_5N	Piridina
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato	Água, H_2O	Aqua

Esses exemplos ilustram como os compostos de coordenação recebem os nomes. As regras que governam a nomenclatura dessa classe de substâncias são como seguem:

1. *Ao dar nome aos sais, o nome do ânion é dado antes do nome do cátion seguido da palavra* 'de'. Assim, em $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ damos nome a Cl^- seguido da palavra 'de' e depois damos nome a $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$.
2. *Em um íon ou molécula complexa, os ligantes recebem os nomes antes do metal. Os ligantes são relacionados em ordem alfabética, independentemente da carga no ligante. Os prefixos que fornecem o número de ligantes não são considerados parte do nome do ligante na determinação da ordem alfabética.* Assim, no íon $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ damos nome primeiro aos ligantes amônia, depois ao cloreto e a seguir ao metal: pentaminoclorocobalto(III). Entretanto, ao escrever a fórmula o metal é relacionado primeiro.
3. *Os nomes dos ligantes aniônicos terminam com a letra* o, *enquanto os ligantes neutros ordinários possuem o nome das moléculas.* Alguns ligantes comuns e seus nomes estão listados na Tabela 24.2. Nomes especiais são dados a H_2O (aqua), NH_3 (amino ou amin) e CO (carbonil). Por exemplo, $[Fe(CN)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$ receberia o nome como íon diamindiaquadicianoferro(III).
4. *Os prefixos gregos* (di-, tri-, tetra-, penta- e hexa-) *são usados para indicar o número de cada tipo de ligante quando mais de um estiver presente. Se o ligante por si só já contém um prefixo desse tipo* (por exemplo, etilenodiamina), *são usados prefixos alternativos (bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, hexakis-) e o nome do ligante é colocado entre parênteses.* Por exemplo, o nome para $[Co(en)_3]Br_3$ é brometo de tris(etilenodiamin)-cobalto(III).
5. *Se o complexo for um ânion, seu nome termina em* –ato. O composto $K_4[Fe(CN)_6]$ recebe o nome de hexacianoferrato(II) de potássio, por exemplo, e o íon $[CoCl_4]^{2-}$ recebe o nome íon tetraclorocobaltato(II).
6. *O número de oxidação do metal é dado entre parênteses em números romanos após o nome do metal.*

As seguintes substâncias e seus nomes demonstram a aplicação dessas regras:

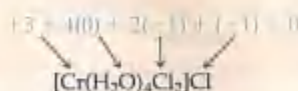
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	brometo de hexaminíquel(II)
$[Co(en)_2(H_2O)(CN)]Cl_2$	cloreto de aquacianobis(etilenodiamin)cobalto(III)
$Na_2[MoOCl_4]$	tetracloroxomolibdato(IV) de sódio

COMO FAZER 24.4

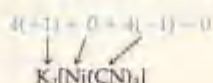
Dê nome aos seguintes compostos: **(a)** $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$; **(b)** $K_4[Ni(CN)_4]$.

Solução

Análise e Planejamento: para dar nomes aos complexos, precisamos determinar os ligantes nos complexos e seus nomes, bem como o estado de oxidação do íon metálico. Depois colocamos as informações juntas seguindo as regras listadas anteriormente.

Resolução: **(a)** O ânion é o cloreto. Existem quatro moléculas de água, indicadas como tetraqua, e dois íons cloretos, indicados como dicloro. O estado de oxidação de Cr é +3.

Assim, temos cromo(III). Colocando essas partes juntas e adicionando a palavra 'de' entre os nomes do ânion e do cátion, o nome do composto é cloreto de tetraquadiclorocromo(III).

(b) O complexo tem quatro íons cianeto, CN^-, que indicamos como tetraciano. O estado de oxidação do níquel é zero.

$$\underset{K_4[Ni(CN)_4]}{4(+1) + 0 + 4(-1) = 0}$$

Uma vez que o complexo é um ânion, o metal é indicado como niquelato(0). Colocando essas partes juntas, dando o nome ao ânion primeiro e adicionando a palavra 'de' após o nome do ânion, temos tetracianoniquelato(0) de potássio.

PRATIQUE

Dê nome aos seguintes compostos: **(a)** $[Mo(NH_3)_3Br_3]NO_3$; **(b)** $(NH_4)_2[CuBr_4]$. **(c)** Escreva a fórmula para o diaquadioxalatorutenato(III) de sódio.

Respostas: **(a)** nitrato de triamintribromomolibdênio(IV); **(b)** tetrabromocuprato(II) de amônio; **(c)** $Na[Ru(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$.

24.4 Isomerismo

Quando dois ou mais compostos têm a mesma composição, mas um arranjo diferente de átomos, são chamados **isômeros**. O isomerismo — a existência de isômeros — é um aspecto característico tanto de compostos orgânicos quanto de inorgânicos. Apesar de os isômeros serem compostos do mesmo agrupamento de átomos, eles geralmente diferem em uma ou mais propriedades físicas ou químicas, como cor, solubilidade, ou velocidade de reação com algum reagente. Consideraremos dois tipos principais de isômeros nos compostos de coordenação: **isômeros estruturais** (os quais têm diferentes ligações) e **estereoisômeros** (os quais têm as mesmas ligações, mas diferem nos arranjos espaciais das ligações). Cada uma dessas classes também tem subclasses, como mostrado na Figura 24.18.

Isomerismo estrutural

Muitos tipos de isomerismo estrutural são conhecidos na química de coordenação. A Figura 24.18 fornece dois exemplos: isomerismo de ligação e isomerismo de esfera de coordenação. O **isomerismo de ligação** é um tipo relativamente raro mas interessante que se origina quando determinado ligante é capaz de se coordenar ao metal de duas maneiras diferentes. O íon nitrito, NO_2^-, por exemplo, pode se coordenar por um nitrogênio ou por um átomo de oxigênio, como mostrado na Figura 24.19. Quando ele se coordena pelo átomo de nitrogênio, o ligante NO_2^- é chamado *nitro*; quando se coordena pelo átomo de oxigênio, é chamado *nitrito*, geralmente escrito como ONO^-. Os isômeros mostrados na Figura 24.19 têm diferentes propriedades. O isômero ligado por N é amarelo, por exemplo, enquanto o isômero ligado por O é vermelho. Outro ligante capaz de se coordenar por um de dois átomos doadores é o tiocianato, SCN^-, cujos átomos doadores potenciais são N e S.

Os **isômeros de esfera de coordenação** diferem dos ligantes diretamente ligados ao metal, em oposição a estar fora da esfera de coordenação na rede sólida. Por exemplo, $CrCl_3(H_2O)_6$ existe em três formas comuns: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (um composto violeta), $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (um composto verde) e $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (também um composto verde). Nos dois compostos verdes a água foi deslocada da esfera de coordenação pelos íons cloreto e ocupa um sítio na rede cristalina.

Figura 24.18 Formas de isomerismo em compostos de coordenação.

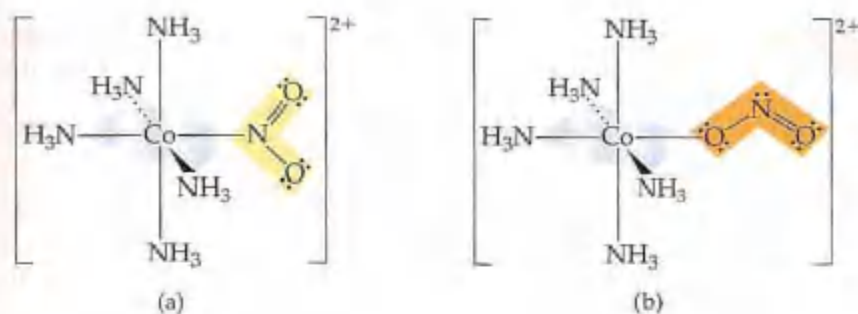



Figura 24.19 Isômeros de $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ (a) ligado por N e (b) ligado por O.

Estereoisomerismo

O estereoisomerismo é a forma mais importante de isomerismo. Os **estereoisômeros** têm as mesmas ligações químicas, mas diferem nos arranjos espaciais. No complexo quadrado plano $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, por exemplo, os ligantes cloro podem estar adjacentes ou opostos entre si, como ilustrado na Figura 24.20. Essa forma particular de isomerismo, na qual o arranjo dos átomos constituintes é diferente apesar de as mesmas ligações estarem presentes, é chamada **isomerismo geométrico**. O isômero na Figura 24.20(a), com ligantes semelhantes em posições adjacentes, é chamado isômero *cis*. O isômero na Figura 24.20(b), com ligantes semelhantes contrários entre si, é chamado isômero *trans*. Os isômeros geométricos geralmente têm diferentes propriedades, como cores, solubilidades, pontos de fusão e pontos de ebulição. Eles podem também ter reatividades químicas marcadamente diferentes. Por exemplo, o *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, também conhecido como *cisplatina*, é eficaz no tratamento de câncer testicular, do ovário e determinados outros tipos de câncer, enquanto o isômero *trans* é ineficaz.

O isomerismo geométrico também é possível em compostos octaédricos quando dois ou mais ligantes diferentes estão presentes. Os isômeros *cis* e *trans* do íon tetramindiclorocobalto(III) foram mostrados na Figura 24.1. Como observado na Seção 24.1 e na Tabela 24.1, esses dois isômeros têm diferentes cores. Seus sais possuem, ainda, diferentes solubilidades em água.

Como todos os vértices de um tetraedro são adjacentes entre si, o isomerismo *cis-trans* não é observado em complexos tetraédricos.

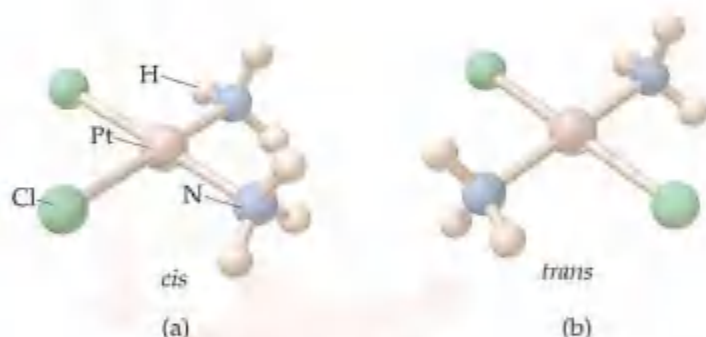



Figura 24.20 Isômeros geométricos (a) *cis* e (b) *trans* de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ quadrado plano.

COMO FAZER 24.5

A estrutura de Lewis da molécula de CO indica que a molécula tem um par de elétrons livres no átomo de C e um no átomo de O (:C ≡ O:). Quando CO se liga a um átomo de metal de transição, ele quase sempre se liga usando o par de elétrons livres no átomo de C. Quantos isômeros geométricos existem para o tetracarbonildicloroferro(II)?

Solução

Análise e Planejamento: dado o nome de um complexo, precisamos determinar a fórmula química, propor uma geometria provável e depois determinar o número de isômeros.

Resolução: o nome indica que o complexo tem quatro ligantes carbonil (CO) e dois ligantes cloro (Cl^-), de forma que sua fórmula é $Fe(CO)_4Cl_2$. O complexo em decorrência tem número de coordenação 6, e podemos supor que ele tenha uma geometria octaédrica. Como $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (Figura 24.1), ele tem quatro ligantes de um tipo e dois de outro. Portanto, ele possui dois isômeros: um com os ligantes Cl^- opostos entre si pelo metal (*trans*-$Fe(CO)_4Cl_2$) e um com dois ligantes Cl^- adjacentes (*cis*-$Fe(CO)_4Cl_2$).

Em princípio, o ligante CO poderia exibir isomerismo de ligação unindo-se ao metal pelo par de elétrons livres no átomo de O. Quando ligado dessa forma, um ligante CO é chamado ligante *isocarbonil*. Os complexos metálicos isocarbonílicos são extremamente raros; em geral não consideramos a possibilidade de que CO se ligará dessa maneira.

Comentário: em geral, o número de isômeros de um complexo pode ser determinado quando se faz uma série de desenhos da estrutura com os ligantes em diferentes posições. É fácil, entretanto, superestimar o número de isômeros geométricos. Algumas vezes diferentes orientações de um único isômero são incorretamente supostas como sendo diferentes isômeros. Se duas estruturas podem ser rodadas de forma que sejam equivalentes, elas não são isômeras entre si. O problema de identificar isômeros é composto pela dificuldade que geralmente temos em visualizar as moléculas tridimensionalmente a partir de representações bidimensionais. Algumas vezes é mais fácil determinar o número de isômeros se usarmos modelos tridimensionais.

PRATIQUE

Quantos isômeros existem para $[Pt(NH_3)_2ClBr]$ quadrado plano?

Resposta: dois

Um segundo tipo de estereoisomerismo é conhecido como **isomerismo ótico**. Os isômeros óticos, chamados **enantiômeros**, são imagens especulares que não podem ser superpostas entre si. Elas exibem as mesmas aparências, como sua mão esquerda exibe em relação a sua mão direita. Se você olhar para sua mão esquerda em um espelho, a imagem é idêntica à de sua mão direita (Figura 24.12(a)). Entretanto, não importa com que rigor você tente, não se pode superpor as duas mãos uma na outra. Um exemplo de um complexo que exibe esse tipo de isomerismo é o íon $[Co(en)_3]^{3+}$. A Figura 24.21(b) mostra os dois enantiômeros de $[Co(en)_3]^{3+}$ e suas relações de imagem especular entre si. Como não existe uma maneira de torcer ou virar nossa mão direita para fazê-la parecer idêntica à mão esquerda, também não existe maneira de girar um desses enantiômeros para fazê-lo idêntico ao outro. As moléculas ou íons que não são superponíveis com suas imagens especulares são chamadas **quirais**. As enzimas estão entre as moléculas quirais mais importantes e, como observado na Seção 24.2, muitas enzimas contêm íons metálicos complexos. Entretanto, uma molécula não precisa conter um átomo metálico para ser quiral; na Seção 25.7, veremos que muitas moléculas orgânicas, incluindo algumas das que são importantes na bioquímica, são quirais.

ANIMAÇÃO
Isomerismo

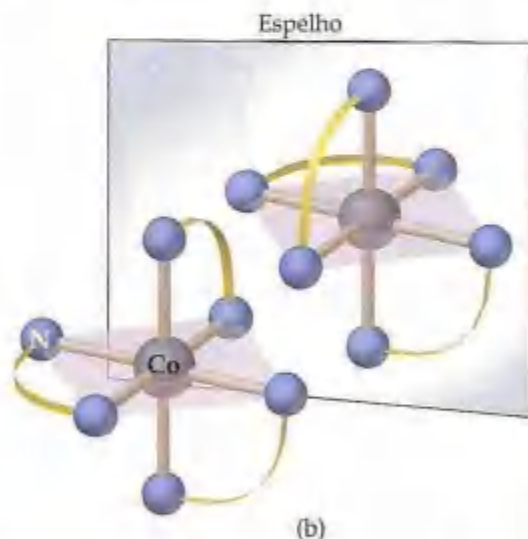
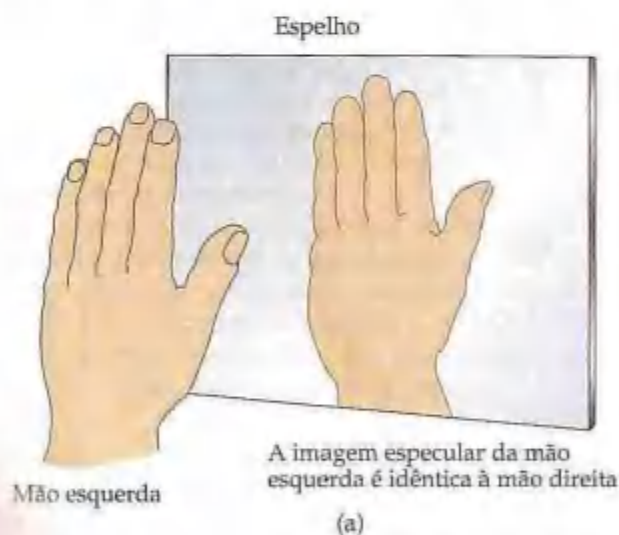



Figura 24.21 Exatamente como nossas mãos são imagens especulares não superponíveis uma da outra (a), os isômeros óticos como os dois isômeros óticos de $[Co(en)_3]^{3+}$ também são (b).

COMO FAZER 24.6

O *cis-* ou o *trans-*$[Co(en)_2Cl_2]^+$ tem isômeros óticos?

Solução

Análise e Planejamento: o ligante en é um ligante bidentado, logo esse complexo é hexacoordenado. Precisamos determinar as estruturas dos isômeros e se cada um deles tem imagem especular superponível.

Resolução: esboçando uma estrutura octaédrica (veja, por exemplo, a Figura 24.5), você deve desenhar tanto o isômero *cis* quanto o *trans* de $[Co(en)_2Cl_2]^+$, e depois suas imagens especulares. Observe que a imagem especular do isômero *trans*, na qual os ligantes Cl estão opostos entre si, é idêntica à original. Em conseqüência, o *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ não exibe isomerismo ótico. Entretanto, a imagem especular de *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ é diferente da original, logo existem isômeros óticos (enantiômeros) para esse complexo: o *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ é um complexo quiral.

PRATIQUE

O íon complexo quadrado plano $[Pt(NH_3)(N_3)ClBr]^-$ tem isômeros óticos?

Resposta: não.

A maioria das propriedades físicas e químicas dos isômeros óticos é idêntica. As propriedades de dois isômeros óticos diferem apenas se eles estão em um ambiente quiral — isto é, no qual existe um efeito de anisotropia. Na presença de uma enzima quiral, por exemplo, a reação de um isômero ótico pode ser catalisada, enquanto o outro isômero não reagiria. Portanto, um isômero ótico pode produzir um efeito fisiológico específico no corpo, enquanto sua imagem especular produz um efeito diferente ou não produz efeito algum. As reações quirais também são extremamente importantes na síntese de medicamentos e outros produtos químicos industrialmente importantes. O Prêmio Nobel de Química em 2001 foi concedido a W. S. Knowles e K. B. Sharpless dos Estados Unidos e R. Noyori do Japão por suas pesquisas em catálise de reações quirais.

Os isômeros óticos geralmente são distinguidos um do outro por suas interações com a luz polarizada no plano. Se a luz é polarizada — por exemplo, pela passagem por meio da camada de filme de Polaroid™ — as ondas de luz estão vibrando em um único plano como mostrado na Figura 24.22. Se a luz polarizada é passada pela solução contendo um isômero ótico, o plano de polarização da luz é rodado para a direita (no sentido horário) ou para a esquerda (no sentido anti-horário). O isômero que gira o plano de polarização para a direita é o **dextrorrotatório**; ele é designado isômero dextrogiro ou simplesmente dextro, ou ainda *d* (do latim *dexter*, 'direita'). Sua imagem especular gira o plano de polarização para a esquerda; ela é **levorrotatória** e é designada como isômero levogiro ou simplesmente levo, ou ainda *l* (do latim *laevus*, 'esquerda'). Verifica-se experimentalmente que o isômero de $[Co(en)_3]^{3+}$ à esquerda na Figura 24.21(b) é o isômero *l* desse íon. Sua imagem especular é o isômero *d*. Por causa de seus efeitos na rotação do plano de polarização da luz, as moléculas quirais são chamadas **oticamente ativas**.

Quando uma substância com isômeros óticos for preparada no laboratório, o ambiente químico durante a síntese geralmente não é quiral. Com isso, quantidades iguais dos dois isômeros são obtidas; a mistura é chamada **racêmica**. Uma mistura racêmica não girará a luz polarizada porque os efeitos rotatórios dos dois isômeros se cancelam. Para se separar os isômeros da mistura racêmica, eles devem ser colocados em um ambiente quiral. Por exemplo, um isômero ótico do ânion quiral tartarato,[1] $C_4H_4O_6^{2-}$, pode ser usado para separar uma mistura racêmica de $[Co(en)_3]Cl_3$. Se o *d*-tartarato for adicionado a uma solução aquosa de $[Co(en)_3]Cl_3$, *d*-$[Co(en)_3]$ (*d*-$C_4H_4O_6$)Cl precipitará, deixando *l*-$[Co(en)_3]^{3+}$ em solução.

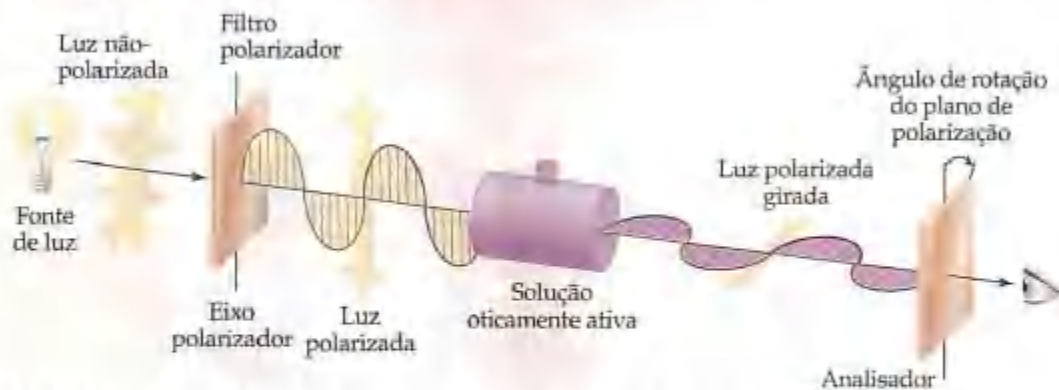



Figura 24.22 O efeito de uma solução oticamente ativa no plano de polarização da luz polarizada no plano. A luz não polarizada passa por um polarizador. A luz polarizada resultante depois disso passa por uma solução contendo um isômero ótico dextrorrotatório. Como resultado, o plano de polarização da luz é girado para a direita em relação a um observador quando se olha em direção à fonte de luz.

1 Quando o tartarato de amônio, $NaNH_4C_4H_4O_6$, cristaliza-se da solução, os dois isômeros óticos formam cristais separados cujas formas são imagens especulares uma da outra. Em 1848, Louis Pasteur obteve a primeira separação de uma mistura racêmica em isômeros óticos de maneira não convencional: sob um microscópio, ele separou à mão os cristais 'detros' desse composto dos cristais 'levos'.

24.5 Cor e magnetismo

Os estudos das cores e das propriedades magnéticas dos complexos de metais de transição têm tido importante papel no desenvolvimento de modelos modernos para a ligação metal–ligante. Abordamos vários tipos de comportamento magnético na Seção 23.7 e abordamos também a interação da energia radiante com a matéria na Seção 6.3. Vamos examinar brevemente o significado dessas duas propriedades para os complexos de metais de transição antes de tentarmos desenvolver um modelo para a ligação metal–ligante.

Cor

Na Figura 23.23 vimos a faixa distinta de cores exibida pelos sais de íons de metais de transição e suas soluções aquosas. (Seção 23.7) Nesses exemplos a esfera de coordenação ao redor do metal é ocupada por moléculas de água. Em geral, a cor de um complexo depende do elemento em particular, de seu estado de oxidação e dos ligantes unidos ao metal. A Figura 24.23 mostra como a cor azul-clara característica de $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ varia para um azul-escuro à medida que os ligantes NH_3 substituem os ligantes H_2O para formar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Para que um composto tenha cor, ele deve absorver luz visível. A luz visível consiste em radiação eletromagnética com comprimentos de onda variando de aproximadamente 400 até 700 nm. (Seção 6.1) A luz branca contém todos os comprimentos de onda nessa região do visível. Ela pode ser dispersada em um espectro de cores, cada uma das quais com uma faixa característica de comprimentos de onda, conforme mostrado na Figura 24.24. A energia dessa ou de qualquer outra radiação eletromagnética é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda: (Seção 6.2)

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \qquad [24.7]$$

Um composto absorverá radiação visível quando aquela radiação possuir a energia necessária para mover um elétron de seu estado de energia mais baixo (fundamental) para um estado excitado. (Seção 6.3) Assim, as energias específicas de radiação que uma substância absorve determina as cores que ela exibe.

Quando uma amostra absorve luz visível, a cor que percebemos é a soma das cores restantes que são refletidas ou transmitidas pelo objeto e atingem os olhos. Um objeto opaco reflete luz, enquanto um objeto transparente transmite luz. Se um objeto absorve todos os comprimentos de luz visível, nenhum atinge nossos olhos a partir

Figura 24.23 Uma solução aquosa de $CuSO_4$ é azul-clara por causa do $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (esquerda). Quando $NH_3(aq)$ for adicionado (centro e direita), forma-se o íon $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ azul-escuro.

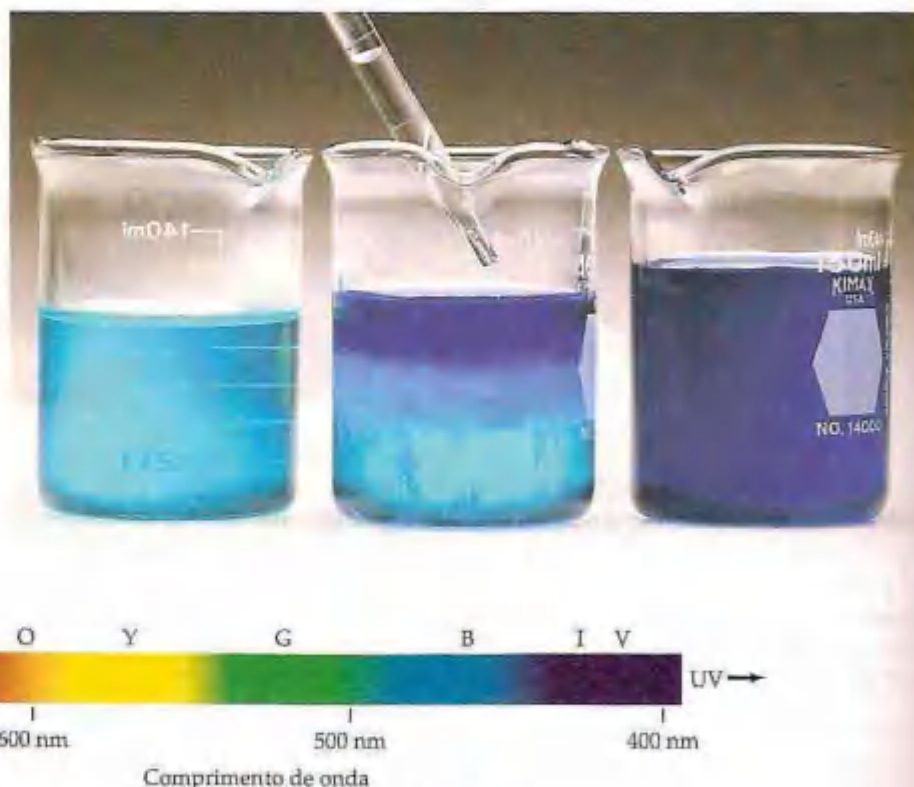



Figura 24.24 Espectro no visível mostrando a relação entre a cor e o comprimento de onda.

daquele objeto. Conseqüentemente, ele mostra-se preto. Se não absorve luz visível, ele é branco ou incolor. Se absorve todos os comprimentos menos o laranja, o material mostra-se laranja. Entretanto, percebemos também uma cor laranja quando a luz visível de todas as cores exceto o azul atinge nossos olhos. O laranja e o azul são **cores complementares**; a remoção do azul da luz branca faz com que a luz pareça laranja, e vice-versa. Portanto, um objeto tem uma cor específica por uma das duas razões: (1) ele reflete ou transmite luz daquela cor; (2) ele absorve luz da cor complementar. As cores complementares podem ser determinadas usando-se um disco de cores, mostrado na Figura 24.25. O disco mostra as cores do espectro visível, do vermelho para o violeta. As cores complementares, como laranja e azul, mostram-se como cunhas opostas entre si no disco.

ATIVIDADE
Atividade de disco de cores

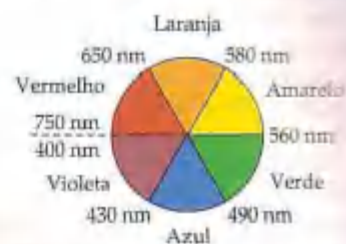



Figura 24.25 Disco de cores mostrando as cores complementares uma da outra e a faixa de comprimento de onda de cada cor.

COMO FAZER 24.7

O íon complexo *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ absorve luz basicamente na região do vermelho do espectro visível (a absorção mais intensa é em 680 nm). Qual é a cor do complexo?

Solução Como o complexo absorve luz vermelha, sua cor será complementar do vermelho. A partir da Figura 24.25, vemos que o verde é complementar do vermelho, logo o complexo mostra-se verde. Como observado na Tabela 24.1, esse complexo verde foi um dos que ajudaram Werner a estabelecer sua teoria de coordenação. O outro isômero geométrico desse complexo, o *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, absorve luz amarela e, conseqüentemente, mostra-se violeta.

PRATIQUE

O íon $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ tem banda de absorção de aproximadamente 630 nm. Quais das seguintes cores — azul-celeste, amarelo, verde ou vermelho-escuro — é a mais provável para descrever esse íon?

Resposta: azul-celeste

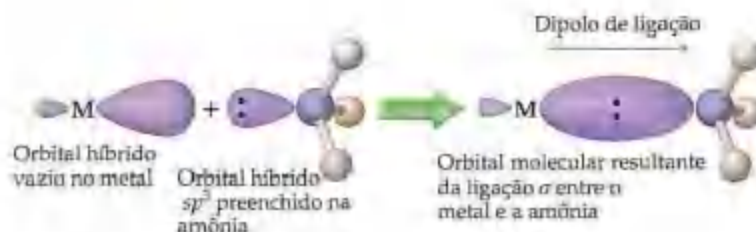
Figura 24.26 Determinação experimental do espectro de absorção de uma solução. O prisma é girado de forma que diferentes comprimentos de onda de luz passem pela amostra. O detetor mede a quantidade de luz atingindo-o, e essa informação pode ser mostrada como a absorção de cada comprimento de onda.

A quantidade de luz absorvida por uma amostra como função do comprimento de onda é conhecida como **espectro de absorção**. O espectro de absorção visível em uma amostra transparente pode ser determinado como mostrado na Figura 24.26. O espectro de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, que abordaremos na Seção 24.6, é mostrado na Figura 24.27. A absorção máxima de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é de aproximadamente 500 nm. Como a amostra absorve mais fortemente nas regiões do verde e do amarelo do espectro visível, ele mostra-se violeta-avermelhado.

Figura 24.27 Espectro de absorção visível do íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Magnetismo

Muitos complexos de metais de transição exibem paramagnetismo simples, como descrito nas seções 9.8 e 23.7. Em tais compostos, os íons metálicos individuais possuem certo número de elétrons desemparelhados. É possível

Figura 24.28 Representação da ligação metal–ligante em um complexo como uma interação ácido–base de Lewis. O ligante, que age como uma base de Lewis, doa carga para o metal por um orbital metálico híbrido. A ligação que resulta é fortemente polar, de certo caráter covalente. Em geral é suficiente supor que a interação metal–ligante é inteiramente eletrostática em caráter, como é feito no modelo do campo cristalino.

determinar o número de elétrons desemparelhados por íon metálico a partir do grau de paramagnetismo. Os experimentos revelam algumas comparações interessantes. Os compostos do íon complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$ não têm elétrons desemparelhados, por exemplo, mas os compostos do íon $[CoF_6]^{3-}$ têm quatro elétrons desemparelhados por íon metálico. Ambos os complexos contêm Co(III) com uma configuração eletrônica $3d^6$. Evidentemente, existe uma diferença principal nas maneiras pelas quais os elétrons são arranjados nos orbitais do metal nesses dois casos. Qualquer teoria de ligação de sucesso deve explicar essa diferença; apresentaremos uma delas na Seção 24.6.

24.6 Teoria do campo cristalino

Os cientistas há muito identificaram que várias das propriedades magnéticas e das cores dos complexos de metais de transição estão relacionadas à presença de elétrons *d* nos orbitais do metal. Nesta seção consideraremos um modelo para a ligação nos complexos de metal de transição, chamada **teoria do campo cristalino**, que explica muitas das propriedades observadas nessas substâncias.[2]

A habilidade de um íon metálico atrair ligantes como a água ao redor de si mesmo é uma interação ácido–base de Lewis. (Seção 16.11) A base — isto é, o ligante — doa um par de elétrons para um orbital vazio apropriado do metal, como mostrado na Figura 24.28. Grande parte da interação entre o íon metálico e os ligantes circundantes deve-se, entretanto, às forças eletrostáticas entre a carga positiva no metal e a cargas negativas nos ligantes. Se o ligante for iônico, como no caso de Cl^- ou SCN^-, a interação eletrostática ocorre entre a carga positiva no centro metálico e a carga negativa no ligante. Quando o ligante for neutro, como no caso de H_2O ou NH_3, os lados negativos dessas moléculas polares, que contêm um par de elétrons não-compartilhado, estão dirigidos na direção do metal. Nesse caso, a interação atrativa é do tipo íon–dipolo. (Seção 11.2) Em ambos os casos o resultado é o mesmo: dos ligantes são atraídos fortemente em direção ao centro metálico. Por causa da atração eletrostática entre o íon metálico positivo e os elétrons dos ligantes, o conjunto do íon metálico e dos ligantes é mais baixo em energia do que as cargas completamente separadas.

Apesar de o íon metálico positivo ser atraído pelos elétrons nos ligantes, os elétrons *d* no íon metálico sentem uma repulsão dos ligantes (cargas negativas repelem-se entre si). Vamos examinar esse efeito mais de perto, e particularmente para o caso no qual os ligantes formam uma rede octaédrica ao redor do íon metálico. Para o modelo do campo cristalino, consideramos os ligantes como pontos negativos de carga que repelem os elétrons nos orbitais *d*. A Figura 24.29 mostra os efeitos dessas cargas pontuais nas energias dos orbitais *d* em duas etapas. Na primeira etapa, a energia *média* dos orbitais *d* aumenta pela presença das cargas pontuais. Conseqüentemente, os cinco orbitais aumentam em energia da mesma quantidade. Na segunda etapa consideraremos o que acontece às energias dos orbitais *d* individuais quando os ligantes se acomodam em um arranjo octaédrico. Em um complexo octaédrico hexacoordenado, podemos visualizar os ligantes se aproximando ao longo dos eixos *x*, *y* e *z*, como mostrado na Figura 24.30(a); esse arranjo é chamado *campo cristalino octaédrico*. Como os orbitais *d* no íon metálico têm diferentes formas, nem todos eles têm a mesma energia sob a influência do campo cristalino. Para ver por que, devemos considerar as formas dos orbitais *d* e como seus lóbulos estão orientados em relação aos ligantes.

2 O nome *campo cristalino* surgiu porque a teoria foi primeiro desenvolvida para explicar as propriedades de sólidos, materiais cristalinos, como o rubi. O mesmo modelo teórico aplica-se a complexos em solução.

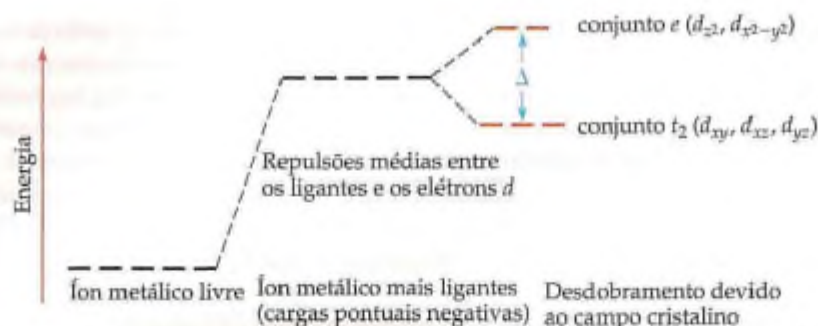



Figura 24.29 Efeitos de um campo cristalino octaédrico nas energias dos cinco orbitais d de um íon de metal de transição. À esquerda as energias dos orbitais d de um íon livre são mostradas. Quando as cargas negativas são trazidas para o íon, a energia média dos orbitais d aumenta (centro). À direita o desdobramento dos orbitais d devido ao campo octaédrico é mostrado. Uma vez que a repulsão sentida pelos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ e é maior do que a repulsão sentida pelos orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, os cinco orbitais d desdobram-se em um conjunto de três orbitais de mais baixa energia (o conjunto t_2) e um conjunto de dois orbitais de mais alta energia (o conjunto e).

A Figura 24.30(b–f) mostra os cinco orbitais d em um campo cristalino octaédrico. Observe que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ têm os lóbulos direcionados *ao longo* dos eixos x, y e z apontando na direção das cargas pontuais, enquanto os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} têm os lóbulos direcionados *entre* os eixos ao longo dos quais as cargas se aproximam.

(a) (b) d_{z^2} (c) $d_{x^2-y^2}$

(d) d_{xy} (e) d_{yz} (f) d_{xz}

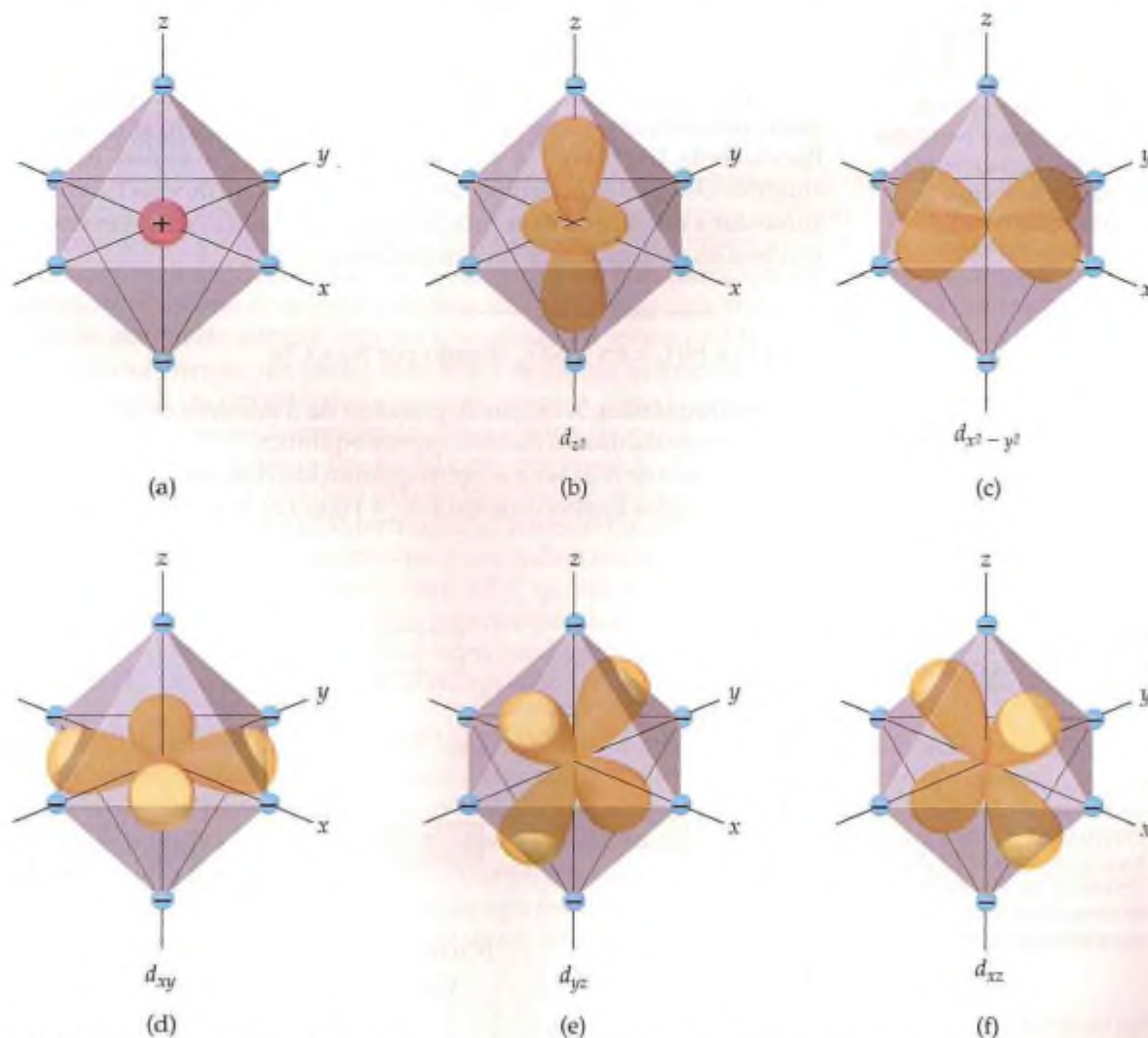



Figura 24.30 (a) Uma matriz octaédrica de cargas negativas aproximando-se de um íon metálico. (b–f) As orientações dos orbitais d em relação às cargas negativas. Observe que os lóbulos dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (b e c) apontam na direção das cargas, enquanto os lóbulos dos orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} (d–f) apontam entre as cargas.

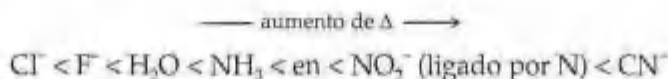
A alta simetria do campo cristalino octaédrico determina que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ sofrem a mesma quantidade de repulsão do campo cristalino. Os dois orbitais, conseqüentemente, têm a mesma energia na presença do campo cristalino. Analogamente, os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} sofrem exatamente a mesma repulsão, logo esses três orbitais permanecem na mesma energia. Como os lóbulos apontam diretamente para as cargas negativas, os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ sofrem repulsões mais fortes que os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}. Como resultado, ocorre uma separação de energia, ou desdobramento, entre os três orbitais d de mais baixa energia (chamados conjunto de orbitais t_2) e os dois orbitais de mais alta energia (chamados conjunto de orbitais e),[3] como mostrado no lado direito da Figura 24.29. A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais d é designada como Δ, grandeza geralmente chamada *energia de desdobramento do campo cristalino*.

O modelo do campo cristalino ajuda a explicar as cores observadas nos complexos de metais de transição. A diferença de energia entre os orbitais d, Δ, é da mesma ordem de grandeza da energia de um fóton de luz visível. É, portanto, possível para um complexo de metal de transição absorver luz visível, que excita um elétron dos orbitais d de mais baixa energia para os orbitais d de mais alta energia. No íon $[Ti(H_2O_6]^{3+}$, por exemplo, o íon Ti(III) tem configuração eletrônica $[Ar]3d^1$ (recorde-se de que ao determinar as configurações eletrônicas dos íons de metais de transição, removemos primeiro os elétrons s). (Seção 7.4) Ti(III) é, dessa forma, chamado 'íon d^1'. No estado fundamental de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, o único elétron $3d$ localiza-se em um dos três orbitais de mais baixa energia no conjunto t_2. A absorção de luz com um comprimento de onda de 495 nm (242 kJ/mol) excita o elétron $3d$ do conjunto de orbitais t_2 mais baixo para o conjunto mais alto e, como mostrado na Figura 24.31, gerando o espectro de absorção mostrado na Figura 24.27. Como essa transição envolve a excitação de um elétron de um conjunto de orbitais d para outro, a chamamos de **transição d–d**. Como observado anteriormente, a absorção da radiação visível que produz essa transição d–d faz com que o íon $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ mostre-se violeta.

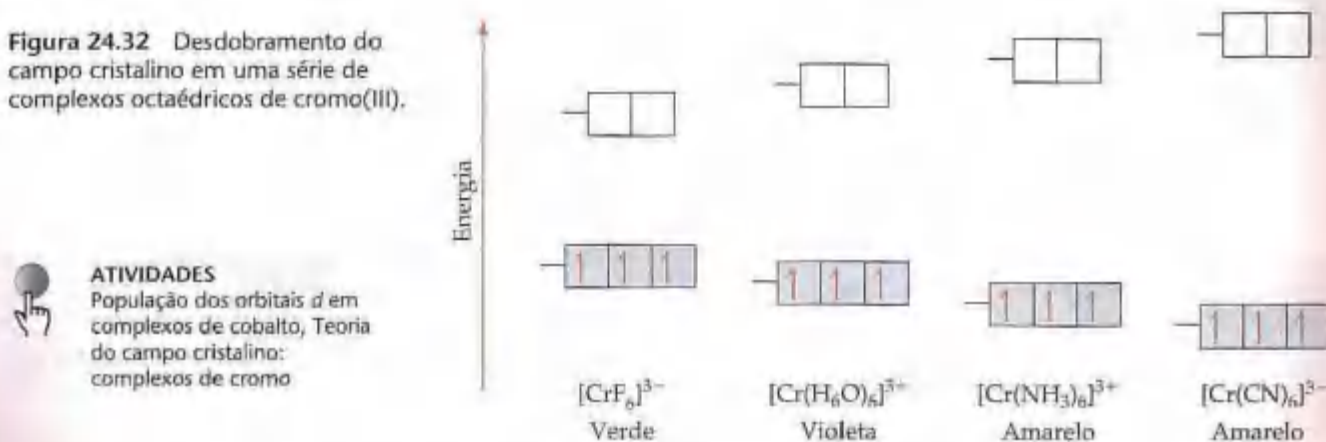
Figura 24.31 O elétron $3d$ de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ é excitado a partir dos orbitais d de mais baixa energia para os de mais alta energia quando irradiado com luz de comprimento de onda de 495 nm.

A ordem de grandeza da diferença de energia, Δ, e conseqüentemente da cor de um complexo depende tanto do metal quanto dos ligantes ao redor dele. Por exemplo, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ é violeta claro, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ é violeta, $[Cr((NH_3)_6]^{3+}$ é amarelo. Os ligantes podem ser arranjados em ordem de suas habilidades para aumentar a diferença de energia, Δ. A seguinte é uma lista abreviada de ligantes comuns arranjados em ordem crescente de Δ:

$$\xrightarrow{\text{aumento de } \Delta}$$

$$Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < NO_2^- \text{ (ligado por N)} < CN^-$$

Essa lista é conhecida como a **série espectroquímica**. A ordem de grandeza de Δ aumenta de aproximadamente um fator de dois da ponta esquerda para a ponta da direita da série espectroquímica.

Os ligantes que se localizam no lado mais baixo de Δ da série espectroquímica são chamados *ligantes de campo fraco*; os localizados no lado mais alto de Δ são chamados *ligantes de campo forte*. A Figura 24.32 mostra esquematicamente

Figura 24.32 Desdobramento do campo cristalino em uma série de complexos octaédricos de cromo(III).

ATIVIDADES
População dos orbitais d em complexos de cobalto, Teoria do campo cristalino: complexos de cromo

3 Os rótulos t_2 para os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} e e para os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ surgem da aplicação de um ramo da matemática chamado teoria de grupo para a teoria do campo cristalino. A teoria de grupo pode ser usada para analisar os efeitos da simetria nas propriedades moleculares.

o que acontece ao desdobramento do campo cristalino quando o ligante for variado na série de complexos de cromo(III). Em virtude de o átomo de Cr ter configuração eletrônica $[Ar]3d^5 4s^1$, Cr^{3+} tem configuração eletrônica $[Ar]3d^3$; em conseqüência, Cr(III) é um íon d^3. Coerente com a regra de Hund, os três elétrons $3d$ ocupam o conjunto de orbitais t_2, com um elétron em cada e todos os spins iguais. (Seção 6.8) À medida que o campo exercido pelos seis ligantes circundantes aumenta, o desdobramento dos orbitais d do metal aumenta. Como o espectro de absorção está relacionado com essa energia de separação, esses complexos variam de cor.

COMO FAZER 24.8

Qual dos seguintes complexos de Ti^{3+} exibe a absorção de comprimento de onda mais curto no espectro visível: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ti(en)_3]^{3+}$, ou $[TiCl_6]^{3-}$?

Solução Cada um desses íons é um complexo octaédrico de Ti(III). O Ti(III) é um íon d^1, logo antecipamos que a absorção é devida a uma transição $d-d$ na qual o elétron $3d$ é excitado do conjunto mais baixo t_2 para o conjunto e. O comprimento de onda da absorção é determinado pela ordem de grandeza do desdobramento Δ. Quanto maior o desdobramento, mais curto o comprimento de onda da absorção. Dos três ligantes envolvidos – H_2O, en e Cl^- – vemos que a etilenodiamina (en) é a mais alta na série espectroquímica e, conseqüentemente, provocará maior desdobramento dos conjuntos de orbitais t_2 e e. Portanto, o complexo com a absorção com comprimento de onda mais curto é $[Ti(en)_3]^{3+}$.

PRATIQUE

O espectro de absorção de $[Ti(NCS)_6]^{3-}$ mostra uma banda que se localiza no comprimento de onda entre as bandas para $[TiCl_6]^{3-}$ e $[TiF_6]^{3-}$. O que você pode concluir sobre o lugar de NCS^- na série espectroquímica?

Resposta: ele localiza-se entre Cl^- e F^-; isto é, $Cl^- < NCS^- < F^-$

Configurações eletrônicas em complexos octaédricos

O modelo do campo cristalino também ajuda a entender as propriedades magnéticas e outras propriedades químicas importantes dos íons de metais de transição. A partir da regra de Hund, supomos que os elétrons sempre ocupem primeiro os orbitais vazios de mais baixa energia e que ocupem um conjunto de orbitais degenerados um de cada vez com seus spins paralelos. (Seção 6.8) Assim, se temos um complexo octaédrico d^1, d^2 ou d^3, os elétrons entrarão no conjunto de orbitais t_2 de mais baixa energia, com seus spins paralelos, como mostrado na Figura 24.33. Quando um quarto elétrons deve ser adicionado, surge um problema. Se o elétron for adicionado a um orbital t_2 de mais baixa energia, um ganho de energia da ordem de grandeza de Δ é concebido, em comparação com a colocação do elétron em um orbital e de mais alta energia. Entretanto, existe uma penalidade ao se fazer isso, porque o elétron deve agora ser emparelhado com o elétron já ocupando o orbital. A energia necessária para se fazer isso, em relação a colocá-lo em outro orbital com spin paralelo, é chamada **energia de emparelhamento de spin**. Esta surge a partir da maior repulsão eletrostática de dois elétrons que compartilham um orbital em comparação com os dois que estão em orbitais diferentes com o mesmo spin de elétron.

A carga do íon metálico e os ligantes que o circundam desempenham papel importante na determinação do arranjo eletrônico que prevalece. Tanto no íon $[CoF_6]^{3-}$ quanto no íon $[Co(CN)_6)]^{3-}$, os ligantes têm carga 1–. Entretanto, o íon F^- está no lado mais baixo da série espectroquímica, logo ele é um ligante de campo fraco. O íon CN^- está no lado mais alto da série espectroquímica, logo é um ligante de campo forte. Ele produz uma diferença de energia maior que o íon F^-. Os desdobramentos de energias dos orbitais d nesses dois complexos estão comparados na Figura 24.34.

O cobalto(III) tem configuração $[Ar]3d^6$, logo ambos os complexos são d^6. Vamos imaginar que adicionamos esses dois elétrons um de cada vez aos orbitais d do íon CoF_6^{3-}. Os três primeiros entrarão nos orbitais t_2 de mais baixa energia com seus spins paralelos. O quarto elétron poderia entrar nos orbitais t_2, emparelhando-se com um daqueles já presentes. Ao se fazer isso, o resultado seria um ganho de energia de Δ em comparação a se colocar o elétron em um dos orbitais e de mais alta energia. Entretanto, isso custaria energia em quantidade igual à energia de emparelhamento de spin. Como F^- é um ligante de campo fraco, Δ é pequeno, e o arranjo mais estável é aquele no qual o elétron é colocado em um dos orbitais e. De maneira semelhante, o quinto elétron que adicionamos entra no outro

Ti^{3+}, íon d^1 V^{3+}, íon d^2 Cr^{3+}, íon d^3

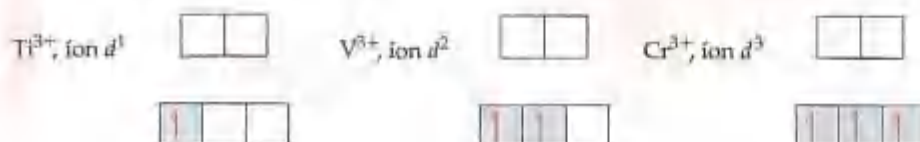



Figura 24.33 Configurações eletrônicas associadas com um, dois ou três elétrons nos orbitais $3d$ nos complexos octaédricos.

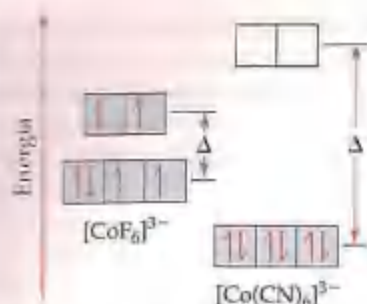



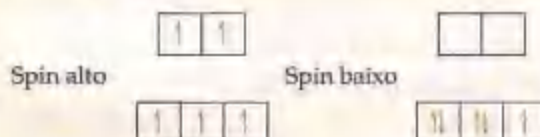
Figura 24.34 População dos orbitais *d* no íon $[CoF_6]^{3-}$ de spin alto (Δ pequeno) e no íon $[Co(CN)_6]^{3-}$ de spin baixo (Δ grande).

orbital *e*. Com todos os orbitais contendo pelo menos um elétron, o sexto deve ser emparelhado e entrar em um orbital t_2 de mais baixa energia; terminamos com quatro elétrons no conjunto de orbitais t_2 e dois elétrons no conjunto *e*. No caso do complexo $[Co(CN)_6]^{3-}$, o desdobramento do campo cristalino é muito maior. A energia de emparelhamento de spin é menor que Δ, de forma que os seis elétrons são emparelhados nos orbitais t_2, como ilustrado na Figura 24.34.

O complexo $[CoF_6]^{3-}$ é um **complexo de spin alto**, isto é, os elétrons estão arranjados de tal forma que permanecem desemparelhados tanto quanto possível. O íon $[Co(CN)_6]^{3-}$, por outro lado, é um **complexo de spin baixo**, isto é, os elétrons estão arranjados de tal forma que permanecem emparelhados tanto quanto possível. Esses dois arranjos eletrônicos diferentes podem ser rapidamente observados ao se medir as propriedades magnéticas do complexo, como descrito anteriormente. O espectro de absorção também mostra aspectos característicos que indicam o arranjo eletrônico.

COMO FAZER 24.9

Determine o número de elétrons desemparelhados nos complexos hexacoordenados de spins alto e baixo de Fe^{3+}.

Solução Fe^{3+} é um íon d^5. Em um complexo de spin alto, esses cinco elétrons estão desemparelhados, com três nos orbitais t_2 e dois nos orbitais *e*. Em um complexo de spin baixo, os cinco elétrons encontram-se no conjunto t_2 de orbitais *d*, de forma que existe um elétron desemparelhado.

PRATIQUE

Para quais configurações eletrônicas *d* em complexos octaédricos é possível distinguir entre arranjos de spin alto e spin baixo?

Resposta: d^4, d^5, d^6, d^7.

Complexos tetraédricos e quadráticos planos

Até aqui temos considerado o modelo do campo cristalino apenas para complexos que uma geometria octaédrica. Quando existem apenas quatro ligantes ao redor do metal, a geometria geralmente é tetraédrica, exceto para o caso especial dos íons metálicos com configuração eletrônica d^8, que abordaremos no momento. O desdobramento do campo cristalino dos orbitais *d* do metal em complexos tetraédricos difere daquele dos complexos octaédricos. Quatro ligantes equivalentes podem interagir com um íon metálico central mais eficientemente pela aproximação ao longo dos vértices de um tetraedro. Decorre — e isso não é fácil de explicar resumidamente — que o desdobramento dos orbitais *d* do metal em um campo tetraédrico é exatamente o contrário daquele para o caso octaédrico. Isto é, os três orbitais *d* do metal no conjunto t_2 aumentam de energia, e os dois orbitais no conjunto *e* diminuem, como ilustrado na Figura 24.35. Uma vez que existem apenas quatro ligantes em vez de seis, como no caso octaédrico, o desdobramento do campo cristalino é muito menor para os complexos tetraédricos. Os cálculos mostram que para o mesmo íon metálico e o mesmo conjunto de ligantes, o desdobramento do campo cristalino para um complexo tetraédrico é apenas quatro nonos do desdobramento para o complexo octaédrico. Por essa razão, todos os complexos tetraédricos são de spin alto; o campo cristalino nunca é grande o suficiente para superar as energias de emparelhamento de spin.

Figura 24.35 Energias dos orbitais *d* em um campo cristalino tetraédrico.

Os complexos quadráticos planos, nos quais quatro ligantes estão arranjados ao redor do íon metálico em um plano, podem ser visualizados como formados pela remoção de dois ligantes ao longo do eixo vertical *z* do complexo octaédrico. As variações que ocorrem nos níveis de energia dos orbitais *d* estão ilustradas na Figura 24.36. Observe em particular que o orbital d_{z^2} é agora con-

sideravelmente mais baixo em energia que o orbital $d_{x^2-y^2}$ porque os ligantes ao longo do eixo vertical *z* foram removidos.

Os complexos quadrados planos são característicos de íons metálicos com configuração eletrônica d^8. São quase sempre de spin baixo, isto é, os oito elétrons estão com spin emparelhados para formar um complexo diamagnético. Tal arranjo eletrônico é muito comum entre os íons de metais mais pesados, como Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ir^{+} e Au^{3+}.

Figura 24.36 Efeito nas energias relativas dos orbitais *d* provocado pela remoção de duas cargas negativas do eixo *z* de um complexo octaédrico. Quando as cargas são completamente removidas, o resultado é uma geometria quadrada plana.

COMO FAZER 24.10

Os complexos de níquel(II) tetracoordenados exibem geometrias tanto tetraédricas quanto quadradas planas. Os complexos tetraédricos, como $[NiCl_4]^{2-}$, são paramagnéticos; os complexos quadrados planos, como $[Ni(CN)_4]^{2-}$, são diamagnéticos. Mostre como os elétrons *d* do níquel(II) ocupam os orbitais *d* no diagrama apropriado de desdobramento do campo cristalino em cada caso.

Solução O níquel(II) tem configuração eletrônica $[Ar]3d^8$. A ocupação dos elétrons *d* nas duas geometrias é dada como segue:

PRATIQUE

Quantos elétrons desemparelhados você supõe para o íon tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$?

Resposta: três.

Temos visto que o modelo do campo cristalino fornece uma base para explicar muitos aspectos dos complexos de metais de transição. Na realidade, ele pode ser usado para explicar muitas observações além das que temos abordado. Entretanto, muitas linhas de evidências mostram que a ligação entre os íons de metais de transição e os ligantes têm algum caráter covalente. A teoria do orbital molecular (Seções 9.7 e 9.8) pode, também, ser usada para descrever a ligação nos complexos, contudo a aplicação da teoria do orbital molecular aos compostos de coordenação está fora do objetivo dessa abordagem. O modelo do campo cristalino, apesar de não ser inteiramente exato em todos os detalhes, fornece uma descrição inicial adequada e útil da estrutura eletrônica dos complexos.

Um olhar mais de perto Cor de transferência de carga

Nas aulas de laboratório de sua disciplina, você provavelmente tem visto muitos compostos coloridos de metais de transição. Muitos desses compostos exibem cor por causa das transições *d* – *d*, nas quais a luz visível excita os elétrons de um orbital *d* para outro. Entretanto, existem outros complexos de metais de transição coloridos que derivam suas cores de um tipo bastante diferente de excitação envolvendo os orbitais *d*. Duas substâncias comuns são o íon permanganato (MnO_4^-) violeta-escuro e o íon cromato (CrO_4^{2-}) amarelo-claro, sais mostrados na Figura 24.37. Tanto MnO_4^- quanto CrO_4^{2-} são complexos tetraédricos.

O íon permanganato absorve fortemente a luz visível com uma absorção máxima em um comprimento de onda de 565 nm. A absorção forte na parte do amarelo do espectro visível é responsável pela aparência violeta de sais e soluções do íon (o violeta é a cor complementar do amarelo). O que

Figura 24.37 Da esquerda para a direita, $KMnO_4$, K_2CrO_4 e $KClO_4$. O $KMnO_4$ e o K_2CrO_4 são intensamente coloridos devido às transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) nos ânions MnO_4^- e CrO_4^-. Não existem orbitais *d* de valência no Cl, logo a transição de transferência de carga para o ClO_4^- necessita de luz ultravioleta e o $KClO_4$ é branco.

acontece durante essa absorção? O íon MnO_4^- é um complexo de Mn(VII), que tem configuração eletrônica d^0. Como tal, a absorção no complexo não pode ser devida a uma transição *d–d* porque não existem elétrons *d* para excitar! Entretanto, isso não significa que os orbitais *d* não estejam envolvidos na transição. A excitação no íon MnO_4^- deve-se a uma *transferência de carga*, na qual um elétron de um dos ligantes oxigênio é excitado para um orbital *d* vago no átomo de Mn (Figura 24.38). Em essência, um elétron é transferido de um ligante para o metal, logo essa transição é chamada *transferência de carga do ligante para o metal (TCLM)*. Uma transição TCLM é também responsável pela cor de CrO_4^{2-}, que é um complexo d^0 de Cr(VI). É mostrado também na Figura 24.37 um sal do íon perclorato (ClO_4^-). Como MnO_4^-, ClO_4^- é tetraédrico e tem seu átomo central em estado de oxidação +7. Entretanto, uma vez que o átomo de Cl não tenha orbitais *d* de baixa energia, excitar um elétron requer um fóton mais energético que para MnO_4^-. A primeira absorção para ClO_4^- é na região do ultravioleta espectro, assim toda a luz visível é transmitida e o sal fica branco.

Outros complexos exibem excitações de transferência de carga nas quais um elétron do átomo metálico é excitado para um orbital vazio em um ligante. Uma excitação desse tipo é chamada *transferência de carga do metal para o ligante (TCML)*.

As transições de transferência de carga são geralmente mais intensas que as transições *d–d*. Muitos pigmentos contendo metal usados para tintas a óleo, como o amarelo cádmio (CdS), o amarelo cromo ($PbCrO_4$) e o ocre vermelho (Fe_2O_3), têm cores intensas por causa das transições de transferência de carga.

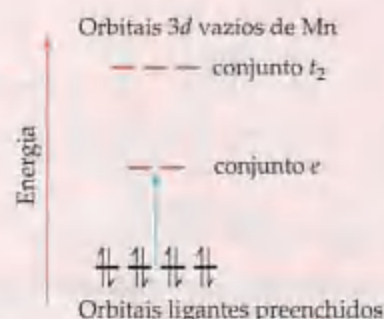
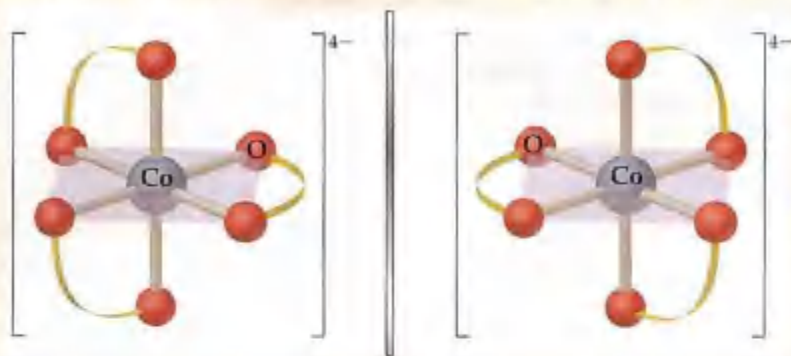



Figura 24.38 Diagrama esquemático da transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) em MnO_4^-. Como mostrado pela seta azul, um elétron é excitado de um par de elétrons não-ligante em O para um dos orbitais *d* vazios em Mn.

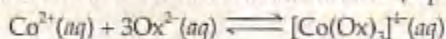
COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O íon oxalato tem a estrutura de Lewis mostrada na Figura 24.6. **(a)** Mostre a estrutura geométrica do complexo formado pela coordenação do oxalato ao cobalto(II), formando $[Co(C_2O_4)(H_2O)_4]$. **(b)** Escreva a fórmula para o sal formado na coordenação de três íons oxalato a Co(II), supondo que o cátion para o balanceamento de cargas seja Na^+. **(c)** Esboce todos os isômeros geométricos possíveis para o complexo de cobalto formado no item (b). Algum desses isômeros é quiral? Justifique sua resposta. **(d)** A constante de equilíbrio para a formação do complexo de cobalto(II) produzido pela coordenação de três ânions oxalato, como no item (b), é $5,0 \times 10^9$. Por comparação, a constante de formação do complexo de cobalto(II) com três moléculas de *orto*-fenantrolina (Figura 24.6) é 9×10^{19}. A partir desses resultados, que conclusões podem ser tiradas a respeito das propriedades relativas de base de Lewis dos dois ligantes diante do cobalto(II)? **(e)** Usando a abordagem descrita em "Como fazer 17.14", calcule a concentração do íon livre aquoso Co(II) em uma solução contendo inicialmente 0,040 mol/L de íon oxalato e 0,0010 mol/L de $Co^{2+}(aq)$.

Solução **(a)** O complexo formado pelo íon oxalato é octaédrico (veja figura na página anterior).

(b) Como o íon oxalato tem carga 2–, a carga líquida de um complexo com três ânions oxalato e um íon Co^{2+} é 4–. Em decorrência, o composto de coordenação tem a fórmula $Na_4[Co(C_2O_4)_3]$. **(c)** Existe apenas um isômero geométrico. Entretanto, o complexo é quiral, da mesma maneira que o complexo $[Co(en)_3]^{3+}$, mostrado na Figura 24.21(b). Essas duas imagens especulares não são superponíveis, logo existem dois enantiômeros.

(d) O ligante *orto*-fenantrolina é bidentado, como o ligante oxalato, de forma que ambos exibem o efeito quelato. Portanto, podemos concluir que, em relação ao Co^{2+}, a *orto*-fenantrolina é uma base de Lewis mais forte que o oxalato. Essa conclusão é coerente com o que aprendemos sobre bases na Seção 16.7, ou seja, que as bases de nitrogênio geralmente são mais fortes que as de oxigênio. (Recorde-se, por exemplo, de que NH_3 é uma base mais forte que H_2O.)

(e) O equilíbrio que devemos considerar envolve três mols de íon oxalato (representado como Ox^{2-}).

$$Co^{2+}(aq) + 3Ox^{2-}(aq) \rightleftharpoons [Co(Ox)_3]^{4-}(aq)$$

A expressão da constante de formação é:

$$K_f = \frac{[[Co(Ox)_3]^{4-}]}{[Co^{2+}][Ox^{2-}]^3}$$

Como K_f é muito grande, podemos supor que basicamente todo o Co^{2+} seja convertido em complexo de oxalato. Sob essa suposição, a concentração final de $[Co(Ox)_3]^{4-}$ é 0,0010 mol/L e a concentração do íon oxalato é $[Ox^{2-}] = (0{,}040) - 3(0{,}0010) = 0{,}037$ mol/L (três íons Ox^{2-} reagem com cada íon Co^{2+}). Então, temos:

$$[Co^{2+}] = x \text{ mol/L}, [Ox^{2-}] \cong 0{,}037 \text{ mol/L}, [[Co(Ox)_3]^{4-}] \cong 0{,}0010 \text{ mol/L}.$$

Inserindo esses valores na expressão da constante de equilíbrio, temos:

$$K_f = \frac{(0{,}0010)}{x(0{,}037)} = 5 \times 10^9$$

Resolvendo para x, obtemos 4×10^{-9} mol/L. A partir disso, podemos ver que o oxalato complexou apenas uma fração mínima de Co^{2+} presente na solução.

Resumo e termos-chave

Seção 24.1 Os **compostos de coordenação** são substâncias que contêm **complexos metálicos**; os complexos metálicos contêm íons metálicos ligados a vários ânions ou moléculas circundantes conhecidas como **ligantes**. O íon metálico e seus ligantes compreendem a **esfera de coordenação** do complexo. O átomo do ligante que se liga ao íon metálico é o **átomo doador**. O número de átomos doadores ligados ao íon metálico é o **número de coordenação** do íon metálico. Os números de coordenação mais comuns são 4 e 6; as geometrias de coordenação mais comuns são tetraédrica, quadrática plana e octaédrica.

Seções 24.2 e 24.3 Os ligantes que ocupam apenas um sítio em uma esfera de coordenação são chamados **ligantes monodentados**. Se um ligante tem vários átomos doadores que podem se coordenar simultaneamente ao íon metálico, ele é um **ligante polidentado**, também chamado **agente quelante**. Dois exemplos comuns são a etilenodiamina, denominada en, que é um **ligante bidentado**, e o íon diaminatetracetato, $[EDTA]^{4-}$, que tem seis átomos doadores potenciais. Em geral, os agentes quelantes formam complexos mais estáveis que os ligantes monodentados correlatos, observação conhecida como **efeito quelato**. Muitas moléculas biologicamente

importantes, como as **porfirinas**, são complexos de agentes quelantes. Um grupo relacionado de pigmentos de plantas, conhecido como **clorofila**, é importante na **fotossíntese**, processo pelo qual as plantas usam a energia solar para converter CO_2 e H_2O em carboidratos.

Como na nomenclatura de outros compostos inorgânicos, regras específicas são seguidas para dar nome aos compostos de coordenação. Em geral o número e o tipo de ligantes unidos ao íon metálico são especificados, bem como é indicado o estado de oxidação do íon metálico.

Seção 24.4 Os **isômeros** são compostos com a mesma composição, mas em diferentes arranjos de átomos e, com isso, em diferentes propriedades. Os **isômeros estruturais** diferem dos ligantes nos arranjos de ligação. Uma forma simples de isomerismo estrutural, conhecida como **isomerismo de ligação**, ocorre quando um ligante é capaz de coordenar-se ao íon metálico por um de dois átomos doadores. Os **isômeros de esfera de coordenação** contêm diferentes ligantes na esfera de coordenação.

Os **estereoisômeros** são isômeros com os mesmos arranjos de ligação química mas diferentes arranjos espaciais dos ligantes. As formas mais comuns de estereoisomerismo são o **isomerismo geométrico** e o **isomerismo ótico**. Os isômeros geométricos diferem um do outro nas posições relativas dos átomos doadores na esfera de coordenação; os mais comuns são os isômeros *cis-trans*. Os isômeros óticos são imagens especulares não-superponíveis uma da outra. Os isômeros geométricos diferem um do outro nas propriedades químicas e físicas; entretanto, os isômeros óticos ou **enantiômeros** são **quirais**, significando que eles diferem apenas na presença de um ambiente quiral. Os isômeros óticos podem ser distinguidos um do outro por interações com a luz de plano polarizado; as soluções de um isômero gira o plano de polarização para a direita (**dextrorrotatório**), e as soluções de sua imagem especular giram o plano para a esquerda (**levorrotatório**). As moléculas quirais, por isso, são **oticamente ativas**. Uma mistura de 50–50 de dois isômeros óticos não gira a luz de plano polarizado e são conhecidas como **racêmicas**.

Seção 24.5 Os estudos das cores e das propriedades magnéticas de complexos de metais de transição têm tido papéis importantes na formulação de teorias de ligação para esses compostos. Uma substância tem cor particular porque ela (1) reflete ou transmite a luz daquela cor ou (2) absorve a luz da **cor complementar**. A quantidade de luz absorvida por uma amostra como função do comprimento de onda é conhecida como **espectro de absorção**. A luz absorvida fornece energia para excitar os elétrons para estados de mais alta energia.

É possível determinar o número de elétrons desemparelhados em um complexo a partir de seu grau de paramagnetismo. Os compostos sem elétrons desemparelhados são diamagnéticos.

Seção 24.6 **A teoria do campo cristalino** explica com sucesso muitas propriedades dos compostos de coordenação, inclusive suas cores e magnetismo. Nesse modelo a interação entre o íon metálico e o ligante é vista como eletrostática. Como alguns orbitais *d* apontam diretamente para os ligantes, enquanto outros apontam entre eles, os ligantes desdobram as energias dos orbitais *d* do metal. Para um complexo octaédrico, os orbitais *d* são desdobrados em um conjunto de três orbitais degenerados de mais baixa energia (o conjunto t_2) e um conjunto de dois orbitais degenerados de mais alta energia (o conjunto *e*). A luz visível pode provocar **transição *d–d***, na qual um elétron é excitado de um orbital *d* de mais baixa energia para um orbital *d* de mais alta energia. A **série espectroquímica** relaciona os ligantes em ordem de suas habilidades de desdobrar as energias dos orbitais *d* em complexos octaédricos.

Os ligantes de campo forte criam um desdobramento de energias dos orbitais *d* que é grande o suficiente para superar a **energia de emparelhamento de spin**. Os elétrons *d* a seguir preferencialmente se emparelham nos orbitais de mais baixa energia, produzindo um **complexo de spin baixo**. Quando os ligantes exercem um campo cristalino fraco, o desdobramento dos orbitais *d* é pequeno. Os elétrons, assim, ocupam os orbitais *d* de energia mais alta em preferência a emparelharem-se no conjunto de orbitais de mais baixa energia, produzindo um **complexo de spin alto**.

O modelo do campo cristalino também se aplica aos complexos tetraédricos e quadráticos planos, que levam aos diferentes padrões de desdobramento dos orbitais *d*. Em um campo cristalino tetraédrico, o desdobramento dos orbitais *d* é exatamente o contrário do caso octaédrico. O desdobramento por um campo cristalino tetraédrico é muito menor que o desdobramento de um campo cristalino octaédrico, de forma que os complexos tetraédricos são sempre complexos de spin alto.

Exercícios

Introdução aos complexos metálicos

24.1 (a) Defina os termos em itálico na seguinte sentença: encontra-se um *complexo metálico* no qual o *número de coordenação* é 6, com quatro *ligantes* H_2O e dois *ligantes* NH_3. (b) Explique por que a formação de uma ligação metal–ligante é um exemplo de interação ácido–base de Lewis.

24.2 (a) Qual é a diferença entre os conceitos de Werner de *valência primária* e *valência secundária*? Quais os termos

que usamos agora para esses conceitos? **(b)** Por que uma molécula de NH_3 pode funcionar como um ligante, mas a molécula de BH_3 não?

24.3 Um complexo é escrito como $NiBr_2 \cdot 6NH_3$. **(a)** Qual é o estado de oxidação do átomo de Ni nesse complexo? **(b)** Qual é o número de coordenação provável para esse complexo? **(c)** Se o complexo é tratado com excesso de $AgNO_3(aq)$, qual quantidade de matéria de AgBr precipitará por mol de complexo?

24.4 Determinado complexo de metal M é formulado como $MCl_3 \cdot 3H_2O$. O número de coordenação do complexo não é conhecido, mas se espera que seja 4 ou 6. **(a)** A reação do complexo com $AgNO_3(aq)$ forneceria informações sobre o número de coordenação? **(b)** As medidas de condutividade forneceriam informações sobre o número de coordenação?

24.5 Indique o número de coordenação do metal e o número de oxidação do metal em cada um dos seguintes complexos:
(a) $Na_2[CdCl_4]$ **(b)** $K_2[MoOCl_4]$ **(c)** $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ **(d)** $[Ni(CN)_5]^{3-}$ **(e)** $K_3[V(C_2O_4)_3]$ **(f)** $[Zn(en)_2]Br_2$

24.6 Indique o número de coordenação do metal e o número de oxidação do metal em cada um dos seguintes complexos:
(a) $K_3[Co(CN)_6]$ **(b)** $[Mn(H_2O)_5Br]^+$ **(c)** $[Pt(NH_3)_3Br_3]Br$ **(d)** $[Co(C_2O_4)(NH_3)_4]$ **(e)** $[V(H_2O)_4(SCN)_2]^+$ **(f)** $[Mo(en)_2F_2]NO_3$

24.7 Determine o número e o tipo de cada átomo doador em cada um dos complexos do Exercício 24.5.

24.8 Quais são o número e os tipos de átomos doadores em cada um dos complexos do Exercício 24.6?

Ligantes polidentados; nomenclatura

24.9 **(a)** Qual é a diferença entre um ligante monodentado e outro bidentado? **(b)** Quantos ligantes bidentados são necessários para preencher a esfera de coordenação de um complexo hexacoordenado? **(c)** Foi dito que determinada molécula pode funcionar como um ligante tridentado. Com base nessa afirmativa, o que você sabe sobre a molécula?

24.10 Para cada um dos ligantes polidentados, determine (i) o número máximo de sítios de coordenação que o ligante pode ocupar em um único íon metálico, e (ii) o número e o tipo de átomos doadores no ligante: **(a)** etilenodiamina (en); **(b)** bipiridina (bipy); **(c)** ânion oxalato ($C_2O_4^{2-}$); **(d)** íon 2– da molécula porfina (Figura 24.10); **(e)** $[EDTA]^{4-}$.

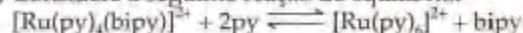
24.11 Os ligantes polidentados podem variar no número de posições de coordenação que eles ocupam. Em cada um dos seguintes itens, identifique o ligante polidentado presente e o provável número de posições de coordenação que ele ocupa:
(a) $[Co(NH_3)_4(o\text{-fen})]Cl_3$ **(b)** $[Cr(C_2O_4)(H_2O)_4]Br$ **(c)** $[Cr(EDTA)(H_2O)]^-$ **(d)** $[Zn(en)_2](ClO_4)_2$

24.12 Indique o provável número de coordenação do metal em cada um dos seguintes complexos:
(a) $[Cd(en)Cl_2]$ **(b)** $[Hg(bipy)Br_2]$ **(c)** $[Co(o\text{-fen})_2Cl_2]NO_3$ **(d)** $[Ce(EDTA)]$

24.13 **(a)** Qual é o significado do termo *efeito quelato*? **(b)** Qual o fator termodinâmico geralmente responsável pelo efeito quelato? **(c)** Por que os ligantes polidentados são chamados *agentes seqüestrantes*?

24.14 A *piridina* (C_5H_5N), abreviada como py, é a seguinte molécula:

(a) A piridina é um ligante mono ou polidentado?
(b) Considere a seguinte reação de equilíbrio:

$$[Ru(py)_4(bipy)]^{2+} + 2py \rightleftharpoons [Ru(py)_6]^{2+} + bipy$$

O que você suporia para a ordem de grandeza da constante de equilíbrio para este equilíbrio? Explique a base para sua resposta.

24.15 Escreva a fórmula para cada um dos seguintes compostos, tendo a certeza de usar colchetes para indicar a esfera de coordenação:
(a) nitrato de hexamincromo(III)
(b) sulfato de tetramincarbonatocobalto(III)
(c) brometo de diclorobis(etilenodiamina)platina(IV)
(d) diaquatetrabromovanadato(III) de potássio
(e) tetraiodomercurato(II) de bis(etilenodiamina)zinco(II)

24.16 Escreva a fórmula para cada um dos seguintes compostos, tendo a certeza de usar colchetes para indicar a esfera de coordenação:
(a) sulfato de pentaquabromomanganês(III)
(b) nitrato de tris(bipiridina)rutênio(II)
(c) perclorato de diclorobis(*orto*-fenantrolina)ferro(III)
(d) tetrabromo(etilenodiamina)cobaltato(III) de sódio
(e) tris(oxalato)cromato(III) de hexaminíquel(II)

24.17 Escreva os nomes dos seguintes compostos usando as regras de nomenclatura padrão para complexos de coordenação:
(a) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$ **(b)** $K_2[TiCl_6]$ **(c)** $MoOCl_4$ **(d)** $[Pt(H_2O)_4(C_2O_4)]Br_2$

24.18 Escreva os nomes para os seguintes compostos de coordenação:
(a) $[Nb(en)Cl_3]SO_4$ **(b)** $Mo(CO)_3(C_5H_5N)_3$ **(c)** $NH_4[AuCl_4]$ **(d)** $[Ir(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_3$

Isomerismo

24.19 Ao escrever as fórmulas ou desenhar as estruturas relacionadas a qualquer um dos seguintes complexos, ilustre **(a)** isomerismo geométrico; **(b)** isomerismo de ligação; **(c)** isomerismo ótico; **(d)** isomerismo de esfera de coordenação. Os complexos são: $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$; $[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$; *cis*-$[V(en)_2Cl_2]^+$.

24.20 **(a)** Desenhe dois isômeros de ligação de $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$. **(b)** Desenhe dois isômeros geométricos de $[Co(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$. **(c)** Dois compostos com a fórmula $Co(NH_3)_5ClBr$ podem ser preparados. Use as fórmulas estruturais para mostrar como eles diferem. Qual tipo de isomerismo isso ilustra?

24.21 Um complexo tetracoordenado MA_2B_2 é preparado e descobre-se que ele tem dois isômeros diferentes. É possível, a partir dessa informação, determinar se o complexo é quadrado plano ou tetraédrico? Caso seja, qual é ele?

24.22 Considere um complexo octaédrico MA_3B_3. Quantos isômeros geométricos são esperados para esse composto? Algum dos isômeros será oticamente ativo? Caso seja, qual deles?

24.23 Desenhe os isômeros *cis* e *trans* do íon $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$. Um desses isômeros ou ambos são quirais? Caso seja, desenhe os dois enantiômeros.

24.24 Desenhe os isômeros geométricos distintos do $[Rh(bipy)(NH_3)_3Br]^{2+}$. Algum desses isômeros geométricos tem isômeros óticos? Caso tenha, identifique-os e desenhe a estrutura de seus enantiômeros.

24.25 Esboce todos os possíveis estereoisômeros **(a)** do tetraédrico $[Cd(H_2O)_2Cl_2]$; **(b)** do quadrado plano $[IrCl_2(PH_3)_2]^-$; **(c)** do octaédrico $[Fe(o\text{-fen})_2Cl_2^+]$.

24.26 Esboce todos os estereoisômeros possíveis **(a)** do tetraédrico $[Zn(en)(CN)_2]$; **(b)** do octaédrico $[CoBr_2Cl_2(en)]^-$; **(c)** do quadrado plano $[Pd(en)Cl(SCN)]$.

Cor; magnetismo; teoria do campo cristalino

24.27 **(a)** Com a aproximação de 100 nm, quais são o maior e o menor comprimentos de onda da luz visível? **(b)** Qual é o significado do termo *cor complementar*? **(c)** Qual é o significado de cores complementares no entendimento das cores dos complexos metálicos?

24.28 **(a)** Um complexo absorve luz com comprimento de onda de 530 nm. Você espera que ele tenha cor? **(b)** Uma solução de um composto mostra-se verde. Essa observação necessariamente significa que todas as cores da luz visível, que não a verde, são absorvidas pela solução? Justifique sua resposta. **(c)** Qual é a informação geralmente apresentada em um *espectro de absorção visível* de um composto?

24.29 Qual é a cor observada de um composto de coordenação que absorve radiação de comprimento de onda de 580 nm?

24.30 Observe na Figura 13.7 que uma solução aquosa de $NiCl_2$ é verde. Supondo que a cor se deve a uma única banda de absorção, esboce a forma da curva de absorção para a solução, semelhante àquela para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ na Figura 24.27.

24.31 Na teoria do campo cristalino, os ligantes são modelados com cargas pontuais negativas. Qual é a base dessa suposição e como esta se relaciona com a natureza das ligações metal–ligante?

24.32 Explique por que os orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} localizam-se mais baixo em energia que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ na presença de um arranjo octaédrico de ligantes em torno do íon metálico central.

24.33 **(a)** Esboce um diagrama que mostre a definição da *energia de desdobramento do campo cristalino* (Δ) para um campo cristalino octaédrico. **(b)** Qual é a relação entre a ordem de grandeza de Δ e a energia de transição *d–d* para um complexo d^1? **(c)** O que é a *série espectroquímica*?

24.34 Como mostrado na Figura 24.27, a transição *d–d* de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ produz uma absorção em um comprimento de onda de 500 nm. **(a)** Qual é a ordem de grandeza de Δ para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ em kJ/mol? **(b)** Como a ordem de grandeza de Δ variaria se os ligantes H_2O em $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ fossem substituídos por ligantes NH_3?

24.35 Explique por que muitos complexos ciano de íons metálicos divalentes são amarelos, enquanto muitos complexos aqua desses íons são azuis ou verdes.

24.36 O íon $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ é verde, enquanto $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ é violeta. Determine a cor predominante da luz absorvida por cada íon. Qual íon absorve luz com comprimento de onda mais curto? Suas conclusões estão de acordo com a série espectroquímica?

24.37 Dê o número de elétrons d associados ao íon metálico central em cada um dos seguintes complexos: **(a)** $[Ru(en)_3]Cl_3$; **(b)** $K_2[Cu(CN)_4]$; **(c)** $Na_3[Co(NO_2)_6]$; **(d)** $[Mo(EDTA)]ClO_4$; **(e)** $K_3[ReCl_6]$.

24.38 Dê o número de elétrons *d* associados ao íon metálico central em cada um dos seguintes complexos: **(a)** $K_3[Fe(CN)_6]$; **(b)** $[Mn(H_2O)_6](NO_3)_2$; **(c)** $Na_2[CoCl_4]$; **(d)** $Na[Ag(CN)_2]$; **(e)** $[Sr(EDTA)]^{2-}$.

24.39 Para cada um dos seguintes metais, escreva a configuração eletrônica do átomo e de seu íon 3+: **(a)** Mn; **(b)** Ru; **(c)** Rh. Desenhe o diagrama de níveis de energia do campo cristalino para os orbitais *d* de um complexo octaédrico e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada íon 3+, supondo um complexo de campo forte. Quantos elétrons desemparelhados existem em cada caso?

24.40 Para cada um dos seguintes metais, escreva a configuração eletrônica do átomo e de seu íon 2+: **(a)** Ru; **(b)** Mo; **(c)** Co. Desenhe o diagrama de níveis de energia do campo cristalino para os orbitais *d* de um complexo octaédrico e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada íon 2+, supondo um complexo de campo fraco. Quantos elétrons desemparelhados existem em cada caso?

24.41 Desenhe os diagramas de níveis de energia do campo cristalino e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada um dos seguintes itens: **(a)** $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (quatro elétrons desemparelhados); **(b)** $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (spin alto); **(c)** $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ (spin baixo); **(d)** $[IrCl_6]^{2-}$ (spin baixo); **(e)** $[Cr(en)_3]^{3+}$; **(f)** $[NiF_6]^{4-}$.

24.42 Desenhe os diagramas de níveis de energia do campo cristalino e mostre o preenchimento dos elétrons *d* para cada um dos seguintes itens: **(a)** $[VCl_6]^{3-}$; **(b)** $[FeF_6]^{3-}$ (um complexo de spin alto); **(c)** $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ (um complexo de spin baixo); **(d)** $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico); **(e)** $[PtBr_6]^{2-}$; **(f)** $[Ti(en)_3]^{2+}$.

24.43 O complexo $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ contém cinco elétrons desemparelhados. Esboce o diagrama de níveis de energia para os orbitais *d*, e indique o preenchimento de elétrons para esse íon complexo. O íon é um complexo de spin alto ou de spin baixo?

24.44 O íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tem um elétron desemparelhado, enquanto $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ tem cinco elétrons desemparelhados. A partir desses resultados, o que você pode concluir a respeito de se cada complexo é de alto ou spin baixo? O que você pode dizer sobre a posição de NCS^- na série espectroquímica?

Exercícios adicionais

24.45 Dê um ou mais exemplos de cada um dos seguintes itens:

(a) Um complexo octaédrico contendo dois ligantes bidentados e dois ligantes monodentados.

(b) Um complexo com número de coordenação 4.

(c) Um complexo de spin alto e um de spin baixo do mesmo íon metálico.

(d) Um ligante capaz de apresentar isomerismo de ligação.

(e) Um íon complexo que exibe isomerismo geométrico.

(f) Um complexo que exibe isomerismo ótico, mas não exibe isomerismo geométrico.

24.46 Com base nos valores de condutância molar listados aqui para essa série de complexos de platina(IV), escreva a fórmula para cada complexo de forma a mostrar quais os ligantes estão na esfera de coordenação do metal. Como exemplo, as condutâncias molares de NaCl e $BaCl_2$ são 107 ohm^{-1} e 197 ohm^{-1}, respectivamente.

Complexo	Condutância molar (ohm^{-1})* de uma solução de 0,050 mol/L
$Pt(NH_3)_6Cl_4$	523
$Pt(NH_3)_4Cl_4$	228
$Pt(NH_3)_3Cl_4$	97
$Pt(NH_3)_2Cl_4$	0
$KPt(NH_3)Cl_5$	108

* O ohm é a unidade de resistência; a condutância é o inverso da resistência.

24.47 **(a)** Um composto com fórmula $RuCl_3 \cdot 5H_2O$ é dissolvido em água, formando uma solução aproximadamente da mesma cor que o sólido. Imediatamente após a formação da solução, a adição de um excesso de $AgNO_3(aq)$ forma 2 mols de AgCl sólido por mol de complexo. Escreva a fórmula para o composto, mostrando quais ligantes têm maior probabilidade de estar presentes na esfera de coordenação. **(b)** Depois que uma solução de $RuCl_3 \cdot 5H_2O$ ficou em repouso por aproximadamente um ano, a adição de $AgNO_3(aq)$ precipita 3 mols de AgCl por mol de complexo. O que aconteceu após esse tempo?

24.48 Esboce a estrutura do complexo em cada um dos seguintes compostos:

(a) *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$

(b) $Na_2[Ru(H_2O)Cl_5]$

(c) *trans*-$NH_4[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$

(d) *cis*-$[Ru(en)_2Cl_2]$

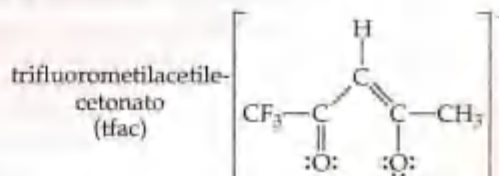
24.49 **(a)** Dê o nome completo para cada um dos seguintes compostos no Exercício 24.48. **(b)** Algum desses complexos será oticamente ativo? Justifique sua resposta.

24.50 A molécula *dimetilfosfinoetano* $[(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$, abreviada como dmpe] é usada como um ligante para alguns complexos que funcionam como catalisadores. Um complexo que contém esse ligante é $Mo(CO)_4(dmpe)$. **(a)** Desenhe uma estrutura de Lewis para o dmpe e determine se ele pode funcionar como ligante polidentado. **(b)** Determine o estado de oxidação de Mo em $Mo(CO)_4(dmpe)$. **(c)** Esboce a estrutura de $Mo(CO)_4(dmpe)$ e determine se ele pode ter múltiplos isômeros.

24.51 Apesar de a configuração *cis* ser conhecida para $[Pt(en)Cl_2]$, nenhuma forma *trans* é conhecida. **(a)** Explique por que o composto *trans* não é possível. **(b)** Sugira qual o tipo de ligante seria necessário para formar uma coordenação bidentada *trans* com um átomo metálico.

[24.52] O íon acetilacetonato forma complexos muito estáveis com muitos íons metálicos. Ele age como um ligante bidentado, coordenando-se ao metal em duas posições adjacentes. Suponha que um dos grupos CH_3 do ligante seja substituído por um grupo CF_3, como mostrado:

trifluorometilacetilecetonato (tfac)

$$\left[CF_3-C(=\ddot{O}:)-C(H)=C(-\ddot{O}:)-CH_3 \right]^-$$

Esboce todos os isômeros possíveis para o complexo com três ligantes tfac no cobalto(III). (Você pode usar o símbolo ●○ para representar o ligante.)

24.53 Escreva sucintamente sobre a relevância dos seguintes complexos nos sistemas vivos: **(a)** hemoglobina; **(b)** clorofilas; **(c)** sideroforos.

24.54 Escreva as equações químicas balanceadas para representar as seguintes observações. (Em algumas instâncias o complexo envolvido foi abordado anteriormente no livro.) **(a)** O cloreto de sódio dissolve excesso de amônia aquosa. **(b)** O complexo verde $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$, ao ser tratado com água por longo período, converte-se em um complexo laranja-amarronzado. A reação de $AgNO_3$ com uma solução do produto precipita

3 mols de AgCl por mol de Cr presente. (Escreva duas equações químicas.) **(c)** Quando uma solução de NaOH é adicionada a uma solução de $Zn(NO_3)_2$, forma-se um precipitado. A adição de excesso de uma solução de NaOH faz com que o precipitado se dissolva. (Escreva duas equações químicas.) **(d)** Uma solução rosa de $Co(NO_3)_2$ torna-se azul-escura com a adição de ácido clorídrico concentrado.

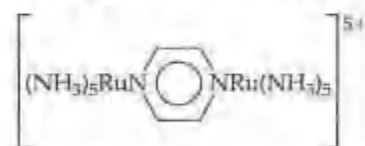
24.55 Alguns complexos metálicos têm número de coordenação 5. Um desses complexos é o $Fe(CO)_5$, que adota uma geometria de *bipirâmide trigonal* (veja a Figura 9.8). **(a)** Escreva o nome para $Fe(CO)_5$, usando as regras de nomenclatura para compostos de coordenação. **(b)** Qual é o estado de oxidação de Fe nesse composto? **(c)** Suponha que um dos ligantes CO seja substituído por um ligante CN^-, formando $[Fe(CO)_4(CN)]^-$. Quantos isômeros geométricos você determinaria para esse complexo?

24.56 Quais propriedades do ligante determinam o tamanho do desdobramento das energias dos orbitais *d* na presença de um arranjo octaédrico de ligantes em torno de um íon de metal de transição? Justifique sua resposta.

24.57 Qual dos seguintes objetos é quiral: **(a)** um pé esquerdo de sapato; **(b)** uma fatia de pão; **(c)** uma hélice de madeira; **(d)** um modelo molecular de $Zn(en)Cl_2$; **(e)** um taco de golfe normal?

24.58 Os complexos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ e $[VF_6]^{3-}$ são ambos conhecidos. **(a)** Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais *d* para os complexos octaédricos de V(III). **(b)** O que dá origem à cor desses complexos? **(c)** Qual dos complexos você espera absorver luz de energia mais alta? Justifique sua resposta.

[24.59] Uma das espécies mais famosas na química de coordenação é o complexo Creutz-Taube,

$$\left[(NH_3)_5RuN\bigcirc NRu(NH_3)_5\right]^{5+}$$

Ele recebe o nome dos dois cientistas que o descobriram e inicialmente estudaram suas propriedades. O ligante central é a pirazina, um anel de seis membros com nitrogênios em lados opostos. **(a)** Como você pode explicar o fato de o complexo, o qual tem apenas ligantes neutros, ter uma carga total ímpar? **(b)** O metal está em uma configuração de spin baixo em ambos os casos. Supondo que a coordenação seja octaédrica, desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais *d* para cada metal. **(c)** Em muitos experimentos, os dois íons metálicos parecem estar em estados exatamente equivalentes. Você pode pensar em uma razão para que esse pareça ser o caso, admitindo que os elétrons movimentam-se muito rapidamente em relação aos núcleos?

24.60 As soluções de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (ambos octaédricos) e $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraédrico) são coloridas. Uma é rosa, uma é azul e outra é amarela. Com base na série espectroquímica e lembrando-se de que o desdobramento de energia em complexos tetraédricos é normalmente muito menor que o desdobramento em complexos octaédricos, especifique uma cor para cada complexo.

24.61 A oxiemoglobina, com O_2 ligado ao ferro, é um complexo de Fe(II) de spin baixo; a deoxiemoglobina, sem a molécula de O_2, é um complexo de spin alto. Quantos elétrons desemparelhados estão centrados no íon metálico em cada caso? Explique de maneira geral por que as duas formas de hemoglobina têm diferentes cores (a hemoglobina é vermelha, enquanto a deoxiemoglobina tem aparência azulada).

24.62 Esboce dois conjuntos de eixos *x* e *y* com cargas pontuais negativas eqüidistantes da origem ao longo dos eixos $\pm x$ e $\pm y$. Em um dos conjuntos de eixos esboce um orbital d_{xy}. Em um outro, esboce um orbital $d_{x^2-y^2}$. Use seus esboços para explicar por que o orbital $d_{x^2-y^2}$ é mais alto em energia que o orbital d_{xy} em um campo cristalino quadrado plano.

24.63 Em cada um dos seguintes pares de complexos, qual você espera absorver em um comprimento de onda mais longo: **(a)** $[FeF_6]^{4-}$ ou $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$; **(b)** $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ou $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; **(c)** $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ou $CoCl_4]^{2-}$? Explique suas razões em cada caso.

[24.64] Considere os ânions tetraédricos VO_4^{3-} (íon ortovanadato), CrO_4^{2-} (íon cromato) e MnO_4^- (íon permanganato). **(a)** Esses ânions são *isoeletrônicos*. Qual é o significado dessas afirmativas? **(b)** Você espera que esses ânions exibam transições *d–d*? Justifique sua resposta. **(c)** Como mencionado no quadro "Um olhar mais de perto" sobre cores de transferência de carga, a cor violeta de MnO_4^- deve-se à transição de *transferência de carga do ligante para o metal* (TCLM). Qual é o significado desse termo? **(d)** A transição TCLM em MnO_4^- ocorre a um comprimento de onda de 565 nm. O íon CrO_4^{2-} é amarelo. O comprimento de onda para a transição TCLM para o cromato é maior ou menor que para MnO_4^-? Justifique sua resposta. **(e)** O íon VO_4^{3-} é incolor. Essa observação é coerente com os comprimentos de onda das transições TCLM em MnO_4^- e CrO_4^{2-}?

[24.65] A cor vermelha do rubi deve-se à presença de íons Cr(III) em sítios octaédricos na rede de óxidos de empacotamento denso de Al_2O_3. Desenhe o diagrama de desdobramento do campo cristalino para Cr(III) nesse ambiente. O que você supõe para a variação do comprimento de onda da absorção do rubi em função da pressão? Justifique sua resposta.

24.66 Em 2001, os químicos na Suny-Stonybrook tiveram sucesso sintetizando o complexo *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$, o qual pode ser um modelo de complexo que pode ter tido papel importante na origem da vida. **(a)** Esboce a estrutura do complexo. **(b)** O complexo é isolado como um sal de sódio. Escreva o nome completo desse sal. **(c)** Qual é o estado de oxidação de Fe nesse complexo? Quantos elétrons *d* estão associados a Fe nesse complexo? **(d)** Você espera que esse complexo seja de spin alto ou spin baixo? Justifique sua resposta.

[24.67] Quando Alfred Werner desenvolveu o campo da química de coordenação, foi questionado por alguns sobre que a atividade ótica observada por ele em complexos quirais que tinha preparado se devesse à presença de átomos de carbono na molécula. Para contestar esse argumento, Werner sintetizou um complexo quiral de cobalto que não tinha átomos de carbono

nela e foi capaz de resolvê-lo em seus enantiômeros. Desenvolva um complexo de cobalto(III) que seja quiral se ele for sintetizado e que não contenha átomos de carbono. (Pode não ser possível sintetizar esse complexo que você desenvolva, mas não se preocupe com isso agora.)

24.68 Muitos íons metálicos de traços existem na corrente sangüínea como complexos com aminoácidos ou pequenos peptídeos. O ânion do aminoácido glicina, símbolo gly, é capaz de agir como um ligante bidentado, coordenando-se ao metal por átomos de nitrogênio e de $-O^-$.

$$H_2NCH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-$$

Quantos isômeros são possíveis para **(a)** $[Zn(gly)_2]$ (tetraédrico); **(b)** $[Pt(gly)_2]$ (quadrado plano); **(c)** $[Co(gly)_3]$ (octaédrico)? Esboce todos os isômeros possíveis. Use $\overset{\frown}{N\,O}$ para representar o ligante.

[24.69] Suponha que um íon de metal de transição em uma rede na qual estivesse em contato com apenas dois ânions mais próximos, localizados em lados opostos do metal. Faça um diagrama do desdobramento dos orbitais *d* do metal que resultaria de um campo cristalino desse tipo. Supondo um campo forte, quantos elétrons desemparelhados você espera para um íon metálico com seis elétrons *d*? (*Dica:* considere o eixo linear como sendo o eixo *z*.)

Exercícios cumulativos

24.70 Os elementos metálicos são componentes essenciais de muitas enzimas importantes atuando em nossos corpos. A *anidrase carbônica*, que contém Zn^{2+}, é responsável pela interconversão rápida de CO_2 dissolvido em íon bicarbonato, HCO_3^-. O zinco na anidrase carbônica é coordenado pelos três grupos contendo nitrogênio e a molécula de água. A ação da enzima depende do fato de que as moléculas de água são mais ácidas que as do solvente. Explique esse fato em termos da teoria de ácido–base de Lewis (Seção 16.11).

24.71 Dois compostos diferentes têm a formulação $CoBr(SO_4)\cdot 5NH_3$. O composto A for violeta-escuro e o composto B é violeta-avermelhado. Quando o composto A for tratado com $AgNO_3(aq)$, não ocorre reação, enquanto o composto B reage com $AgNO_3(aq)$ para formar um precipitado branco. Quando um composto A for tratado com $BaCl_2(aq)$, forma-se um precipitado branco, enquanto o composto B não apresenta reação com $BaCl_2(aq)$. **(a)** Co está no mesmo estado de oxidação nesses complexos? **(b)** Explique a reatividade dos compostos A e B com $AgNO_3(aq)$ e $BaCl_2(aq)$. **(c)** Os compostos A e B são isômeros um do outro? Caso sejam, qual categoria da Figura 24.18 descreve melhor o isomerismo observado para esses complexos? **(d)** Espera-se que os compostos A e B sejam eletrólitos fortes, fracos ou não-eletrólitos?

[24.72] A molécula *metilamina* (CH_3NH_2) pode agir como um ligante monodentado. As que seguem são reações de equilíbrio e os dados termoquímicos a 298 K para as reações da metilamina e en com $Cd^{2+}(aq)$:

$$Cd^{2+}(aq) + 4CH_3NH_2(aq) \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(aq)$$
$$\Delta H^\circ = -57{,}3\ kJ;\ \Delta S^\circ = -67{,}3\ J/K;\ \Delta G^\circ = -37{,}2\ kJ$$
$$Cd^{2+}(aq) + 2en(aq) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(aq)$$
$$\Delta H^\circ = -56{,}5\ kJ;\ \Delta S^\circ = +14{,}1\ J/K;\ \Delta G^\circ = -60{,}7\ kJ$$

(a) Calcule ΔG° e a constante de equilíbrio K_{eq} para a seguinte reação de *troca de ligante*:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(aq) + 2en(aq) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(aq) + 4CH_3NH_2(aq)$$

(b) Com base no valor de K_{eq} no item (a), o que você concluiria sobre essa reação? Qual é o conceito demonstrado? **(c)** Determine as ordens de grandeza das contribuições entálpicas (ΔH°) e entrópicas ($-T\Delta S^\circ$) para ΔG° para a reação de troca de ligante. Explique as ordens de grandeza relativas. **(d)** Com base nas informações deste exercício e no quadro "Um olhar mais de perto" sobre o efeito quelato, determine o sinal do ΔH° para a seguinte reação hipotética:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 4CH_3NH_2(aq)$$

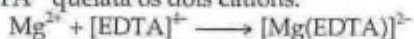
24.73 Encontra-se por meio da análise elementar que um complexo de paládio formado a partir de uma solução contendo íon brometo e piridina, C_5H_5N (um bom doador de par de elétrons) contém 37,6% de bromo, 28,3% de carbono, 6,60% de nitrogênio e 2,37% de hidrogênio em massa. O composto é ligeiramente solúvel em vários solventes orgânicos; suas soluções em água ou álcool não conduzem corrente elétrica. Descobre-se experimentalmente que ele tem um momento de dipolo zero. Escreva a fórmula química e indique sua provável estrutura.

24.74 Um complexo de manganês formado a partir de uma solução contendo brometo de potássio e íon oxalato é purificado e analisado. Ele contém 10,0% de Mn, 28,6% de potássio, 8,8% de carbono e 29,2% de bromo em massa. O restante do composto é oxigênio. Uma solução aquosa do complexo tem aproximadamente a mesma condutividade elétrica que uma solução equimolar de $K_4[Fe(CN)_6]$. Escreva a fórmula do composto, usando colchetes para denominar o manganês e respectiva esfera de coordenação.

24.75 **(a)** Em estudos anteriores, observou-se que quando o complexo $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ é colocado em água, a condutividade elétrica de uma solução de 0,05 mol/L varia de um valor inicial de 374 ohm^{-1} para 191 ohm^{-1} em um período de uma hora ou mais. Sugira uma explicação para os resultados observados. (Veja o Exercício 24.46 para comparação dos dados relevantes.) **(b)** Escreva uma equação química balanceada para descrever a reação. **(c)** 500 mL de uma solução são preparados pela dissolução de 3,87 g do composto. Tão logo a solução é formada, e antes que qualquer variação na condutividade tenha ocorrido, uma porção de 250 mL é titulada com uma solução de [illegible] mol/L de $AgNO_3$. Qual volume de solução de $AgNO_3$ você espera que seja necessário para precipi-

tar $Br^-(aq)$ livre? **(d)** Com base na resposta que você deu no item (b), qual volume de solução de $AgNO_3$ seria necessário para titular uma amostra de 250 mL recém-preparada de $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ depois que todas as variações de condutividade tenham ocorrido?

24.76 A concentração total de Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma amostra de água dura foi determinada titulando-se uma amostra de 0,100 L de água com uma solução de $EDTA^{4-}$. O $EDTA^{4-}$ quelata os dois cátions:

$$Mg^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Mg(EDTA)]^{2-}$$
$$Ca^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Ca(EDTA)]^{2-}$$

Necessita-se de 31,5 mL de uma solução de 0,0104 mol/L de $[EDTA]^{4-}$ para atingir o ponto final na titulação. 0,100 L de uma segunda amostra foi tratada com íon sulfato para precipitar Ca^{2+} como sulfato de cálcio. Mg^{2+} foi, então, titulado com 18,7 mL de 0,0104 mol/L de $[EDTA]^{4-}$. Calcule a concentração de Mg^{2+} e Ca^{2+} na água dura em mg/L.

24.77 O valor de Δ para o complexo $[CoF_6]^{3-}$ é 182 kJ/mol. Calcule o comprimento de onda esperado para a absorção que corresponde à promoção de um elétron de um nível de energia mais baixo para um conjunto de orbitais *d* de mais alta energia nesse complexo. O complexo deve absorver na faixa do visível? (Você pode precisar rever "Como fazer 6.3"; lembre-se de dividir pelo número de Avogadro.)

[24.78] Um eletrodo de Cu é imerso em uma solução que é 1,00 mol/L em $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ e 1,00 mol/L em NH_3. Quando o catodo é um eletrodo-padrão de hidrogênio, descobre-se que a fem da célula é +0,08 V. Qual é a constante de formação para $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

[24.79] O complexo $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ sofre reações de substituição com vários ligantes, substituindo a molécula de água com o ligante.

$$[Ru(EDTA)(H_2O)]^- + L \longrightarrow [Ru(EDTA)L]^- + H_2O$$

As constantes de velocidade para vários ligantes são como seguem:

Ligante, L	k (mol^{-1} L s^{-1})
Piridina	$6,3 \times 10^3$
SCN^-	$2,7 \times 10^2$
CH_3CN	$3,0 \times 10$

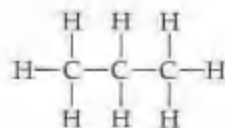
(a) Um possível mecanismo para essa reação de substituição é aquele em que a água se dissocia do complexo na etapa determinante da velocidade e, depois, o ligante L preenche o vazio em uma segunda etapa rápida. Um segundo mecanismo possível é aquele no qual L se aproxima do complexo, começando a formar uma nova ligação com o metal, e desloca a molécula de água, tudo em uma única etapa ajustada. Qual desses dois mecanismos é mais coerente com os dados? Justifique sua resposta. **(b)** O que o resultado sugere sobre as basicidades relativas mediante Ru(III)? **(c)** Supondo que os complexos sejam todos de spin baixo, quantos elétrons estão desemparelhados em cada um?

Capítulo 25

A Química da Vida: Química Orgânica e Biológica

drico. (Seção 9.2) No modelo de hibridização os orbitais 2*s* e 2*p* são hibridizados sp^3. (Seção 9.5) Quando existe uma ligação dupla, o arranjo é trigonal plano (hibridização sp^2). Com duas ligações duplas ou uma tripla, ele é linear (hibridização *sp*). Os exemplos estão na Figura 25.1.

As ligações C — H ocorrem em quase toda molécula orgânica. Uma vez que o nível de valência de H pode comportar apenas dois elétrons, o hidrogênio forma apenas uma ligação covalente. Como resultado, os átomos de hidrogênio estão sempre localizados na superfície das moléculas orgânicas, como na molécula de propano:

```
   H  H  H
   |  |  |
H—C—C—C—H
   |  |  |
   H  H  H
```

As ligações C — C formam a espinha dorsal ou o esqueleto da molécula, enquanto os átomos de H estão na superfície ou na 'pele' dela.

Os arranjos de ligação ao redor de átomos individuais são importantes na determinação da forma molecular como um todo. Por sua vez, as formas totais de moléculas orgânicas e bioquímicas também são importantes na determinação de como estas reagirão com outras moléculas, e com que rapidez. Elas também determinam propriedades físicas importantes.

Estabilidades das substâncias orgânicas

Na Seção 8.8 aprendemos sobre as forças médias de várias ligações químicas, inclusive daquelas características de moléculas orgânicas, como as ligações C — H, C — C, C — N, C — O e C = O. O carbono forma ligações fortes com uma variedade de elementos, especialmente com H, O, N e os halogêneos. O carbono tem também uma habilidade excepcional em ligar-se a si próprio, formando uma variedade de moléculas com cadeias ou anéis de átomos de carbono. Como vimos no Capítulo 8, as ligações duplas geralmente são mais fortes que as ligações simples, e as ligações triplas são mais fortes que as duplas. O aumento da força de ligação com a ordem de ligação é acompanhado por um encurtamento da ligação. Assim, os respectivos comprimentos de C — C diminuem na ordem C — C > C = C > C ≡ C.

Sabemos, a partir de medidas calorimétricas, que a reação de uma substância orgânica simples como o metano (CH_4) com o oxigênio é altamente exotérmica. (Seções 5.6, 5.7 e 5.8) De fato, a combustão do metano (gás natural) mantém muitas casas aquecidas durante os meses de inverno! Apesar de as reações de muitos compostos orgânicos com oxigênio ser exotérmicas, um grande número delas estável indefinidamente à temperatura ambiente na presença de ar porque a energia de ativação necessária para a combustão começar é muito grande.

Muitas reações com barreiras de ativação baixa ou moderada começam quando uma região de densidade eletrônica alta em uma molécula encontra uma região de densidade eletrônica baixa em outra. As regiões de densidade eletrônica alta podem se dever à presença de uma ligação múltipla ou a um átomo mais eletronegativo em uma ligação polar. Por causa da força delas e da falta de polaridade, as ligações simples C — C são relativamente não reativas. Pelas mesmas razões, as ligações C — H são fortemente não-reativas. As ligações C — H são aproximadamente não-polares porque as eletronegatividades de C (2,5) e de H (2,1) são próximas. Para entender melhor as implicações desses fatos, considere o etanol:

```
   H  H
   |  |
H—C—C—O—H
   |  |
   H  H
```

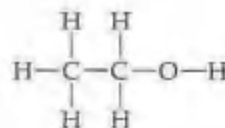
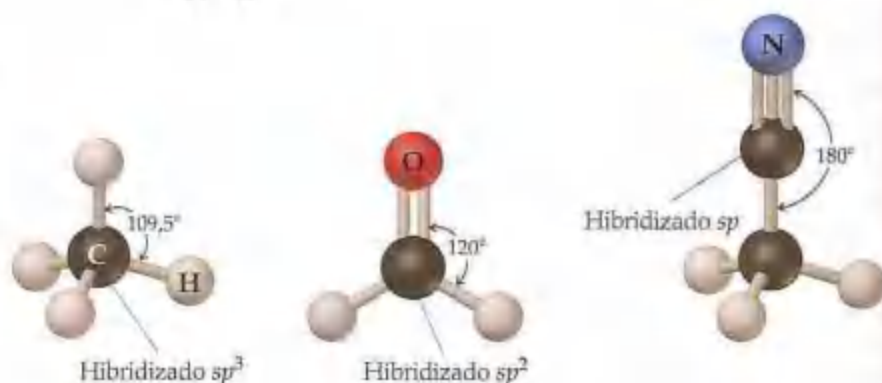



Figura 25.1 Modelos moleculares com as três geometrias comuns ao redor do carbono: (a) tetraédrica na molécula de metano (CH_4), onde o carbono está ligado a quatro outros átomos; (b) trigonal plana no formaldeído (CH_2O), onde o carbono está ligado a três outros átomos; e (c) linear na acetonitrila, onde o carbono está ligado a dois átomos.

As diferenças dos valores de eletronegatividade de C (2,5) e de O (3,5) e as de O e de H (2,1) indicam que as ligações C — O e O — H são bastante polares. Assim, as reações químicas do etanol envolvem essas ligações. Um grupo de átomos como o grupo C — O — H, que determina como uma molécula orgânica funciona ou reage, é chamado grupo funcional. O grupo funcional é o centro de reatividade em uma molécula orgânica.

Solubilidades e propriedades ácido–base de substâncias orgânicas

Em muitas substâncias orgânicas, as ligações predominantes são carbono—carbono e carbono—hidrogênio, que têm baixa polaridade. Por essa razão, a polaridade total das moléculas orgânicas é geralmente baixa. Elas normalmente são solúveis em solventes apolares e não muito solúveis em água. (Seção 13.3) As moléculas solúveis em solventes polares como a água são as que têm grupos polares na superfície da molécula, como na glicose (Figura 25.2(a)) ou no ácido ascórbico (vitamina C, Figura 25.2(b)). As moléculas orgânicas tensioativas têm uma parte longa apolar que se estende dentro de um meio apolar, e um 'grupo cabeça' polar iônico que se estende dentro de um meio polar como a água (Figura 25.2(c)). (Seção 13.6) Esse tipo de estrutura é encontrado em muitas substâncias bioquimicamente importantes, bem como em sabões e detergentes.

Muitas substâncias orgânicas contêm grupos ácidos ou básicos. As substâncias ácidas mais importantes são os ácidos carboxílicos, que carregam o grupo funcional — COOH. (Seção 16.10) As substâncias básicas mais importantes são as aminas, que carregam os grupos — NH_2, — NHR ou — NR_2, onde R é um grupo orgânico que consiste em algumas combinações de ligações C — C e C — H, que como — CH_3 ou — C_2H_5. (Seção 16.7)

À medida que você ler este capítulo, encontrará muitos vínculos de conceitos com materiais relacionados em capítulos anteriores, muitos deles relacionados a seções que acabamos de abordar. *Incentivamos efetivamente que você siga esses elos e faça uma revisão dos conceitos anteriores.* Fazendo isso você intensificará definitivamente seu entendimento e sua apreciação da química orgânica e bioquímica.

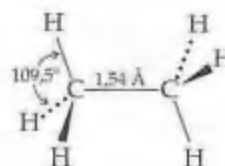
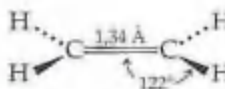
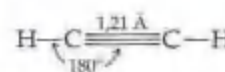
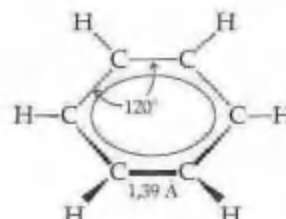
Figura 25.2 (a) Glicose ($C_6H_{12}O_6$), um açúcar simples; (b) ácido ascórbico ($HC_6H_7O_6$), conhecido como vitamina C; (c) o íon esterato ($C_{17}H_{35}COO^-$), um íon que funciona como um tensioativo. (Para fazer com que a figura encaixe-se no espaço reservado, o tensioativo está desenhado em uma escala diferente em relação aos modelos da glicose e do ácido ascórbico.)

25.2 Introdução aos hidrocarbonetos

Como os compostos de carbono são muito numerosos, é conveniente organizá-los em famílias que exibem similaridades estruturais. A classe de compostos orgânicos mais simples é a dos *hidrocarbonetos*, compostos constituídos apenas de carbono e hidrogênio. O aspecto-chave estrutural dos hidrocarbonetos (e de muitas outras substâncias orgânicas) é a presença de ligações carbono–carbono estáveis. O carbono é o único elemento capaz de formar cadeias estendidas e estáveis de átomos unidos por ligações simples, duplas e triplas.

Os hidrocarbonetos podem ser divididos em quatro tipos gerais, dependendo dos tipos de ligações carbono–carbono em suas moléculas. A Figura 25.3 mostra um exemplo de cada um dos quatro tipos: alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos. Nesses hidrocarbonetos, bem como em outros compostos orgânicos, cada átomo de C invariavelmente tem quatro ligações (quatro ligações simples, duas simples e uma dupla, ou uma ligação simples e outra tripla).

Os **alcanos** são hidrocarbonetos que contêm apenas ligações simples, como no etano (C_2H_6). Uma vez que os alcanos contêm o maior número possível de átomos de hidrogênio por átomo de carbono, são chamados *hidrocarbonetos saturados*. Os **alcenos**, também conhecidos como olefinas, são hidrocarbonetos que contêm uma ligação dupla C = C, como no etileno (C_2H_4). Os **alcinos** contêm uma ligação tripla C ≡ C, como no acetileno (C_2H_2). Nos **hidrocarbonetos aromáticos** os átomos de carbono estão conectados em uma estrutura de anel plano, unidos por ligações tanto σ quanto π entre os átomos de carbono. O benzeno (C_6H_6) é o

Figura 25.3 Nomes, estruturas geométricas e fórmulas moleculares para exemplos de cada tipo de hidrocarboneto.

exemplo mais conhecido de um hidrocarboneto aromático. Os alcenos, os alcinos e os hidrocarbonetos aromáticos são chamado *hidrocarbonetos insaturados* porque contêm menos hidrogênio que os alcanos que têm o mesmo número de átomos de carbono.

Os membros dessas diferentes classes de hidrocarbonetos exibem diferentes comportamentos químicos, como veremos em breve. Entretanto suas propriedades físicas são similares em muitas maneiras. Uma vez que o carbono e o hidrogênio não diferem muito nas respectivas eletronegatividades (2,5 para o carbono, 2,1 para o hidrogênio), as moléculas de hidrocarboneto são relativamente apolares. Assim, elas são praticamente insolúveis em água, mas se dissolvem rapidamente em outros solventes apolares. Além disso, seus pontos de fusão e pontos de ebulição são determinados por forças de dispersão de London. Conseqüentemente, os hidrocarbonetos tendem a se tornar menos voláteis com o aumento da massa molar. (Seção 11.2) Como resultado, os hidrocarbonetos de massa molecular muito baixa, como C_2H_6 (pe = –89 °C), são gases à temperatura ambiente; aqueles com massa molecular moderada, como C_6H_{14} (pe = 69 °C), são líquidos; e os com massa molecular alta, como o docosano ($C_{22}H_{46}$; pf = 44 °C), são sólidos.

25.3 Alcanos

A Tabela 25.1 relaciona vários dos mais simples alcanos. Muitas dessas substâncias são conhecidas porque são muito usadas. O metano é o principal componente do gás natural, utilizado para aquecimento doméstico e em fogões a gás e aquecedores de água. O propano é o principal componente do gás engarrafado (GLP) usado para aquecimento doméstico e na cozinha em áreas onde o gás natural não está disponível. O butano é usado em isqueiros descartáveis e em recipientes de combustível para fogões e lanternas a gás de acampamento. Os alcanos de 5 a 12 átomos de carbono por molécula são encontrados na gasolina.

TABELA 25.1 Primeiros membros da série de alcanos de cadeia linear

Fórmula molecular	Fórmula estrutural condensada	Nome	Ponto de ebulição (°C)
CH_4	CH_4	Metano	−161
C_2H_6	CH_3CH_3	Etano	−89
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	Propano	−44
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butano	−0,5
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentano	36
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano	68
C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heptano	98
C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octano	125
C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Nonano	151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Decano	174

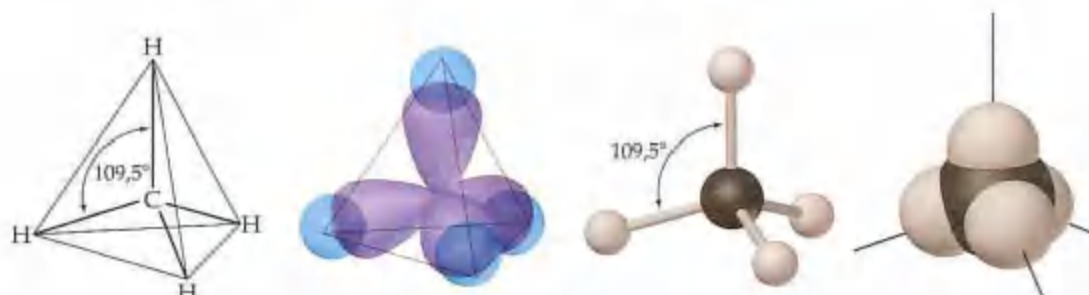



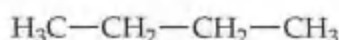
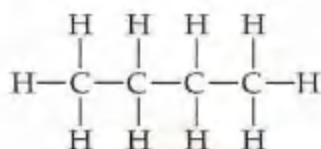
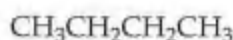
Figura 25.4 Representações do arranjo tridimensional das ligações ao redor do carbono no metano.

As fórmulas para os alcanos dadas na Tabela 25.1 estão escritas em uma notação chamada *fórmulas estruturais condensadas*. Essa notação revela a maneira pela qual os átomos estão ligados uns aos outros, mas não exige o desenho de todas as ligações. Por exemplo, a estrutura de Lewis e as fórmulas estruturais para o butano (C_4H_{10}) são:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & H & \\ & & | & & | & & | & & | & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & \\ & & H & & H & & H & & H & \end{array}$$

$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$$

ou

$$CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Usaremos freqüentemente as estruturas de Lewis ou as fórmulas estruturais condensadas para representar os compostos orgânicos. Observe que cada átomo de carbono em um alcano tem quatro ligações simples, enquanto cada átomo de hidrogênio forma uma ligação simples. Observe, também, que cada composto seguinte na série relacionada na Tabela 25.1 tem unidade CH_2 adicional.

Estruturas dos alcanos

As estruturas de Lewis e as fórmulas estruturais condensadas para os alcanos não nos dizem nada sobre as estruturas tridimensionais dessas substâncias. De acordo com o modelo RPENV, a geometria ao redor de cada átomo de carbono em um alcano é tetraédrica, isto é, os quatro grupos ligados a cada átomo de carbono estão localizados nos vértices de um tetraedro. (Seção 9.2) As estruturas tridimensionais podem ser representadas como mostrado para o metano na Figura 25.4. A ligação pode ser descrita como envolvendo orbitais hibridizados sp^3 no carbono. (Seção 9.5)

Figura 25.5 Modelos tridimensionais para o propano (C_3H_8), mostrando as rotações ao redor das ligações simples carbono–carbono.

A rotação em torno de uma ligação simples carbono–carbono é relativamente fácil e ocorre muito rapidamente à temperatura ambiente. Para visualizá-la, imagine agarrar o grupo metil superior à esquerda na Figura 25.5, que mostra a estrutura do propano, e girá-lo em relação ao resto da estrutura.

Como o movimento desse tipo ocorre muito rapidamente nos alcanos, uma molécula de alcano de cadeia longa está constantemente sofrendo movimentos que fazem com que sua forma se modifique, algo como uma extensão de cadeia sacudida.

Isômeros estruturais

Os alcanos relacionados na Tabela 25.1 são chamados *hidrocarbonetos de cadeia linear* porque todos os átomos de carbono estão unidos em uma cadeia contínua. Os alcanos consistindo em quatro ou mais átomos de carbono podem também formar *hidrocarbonetos de cadeias ramificadas*. A Figura 25.6 mostra as fórmulas condensadas e os modelos de preenchimento de espaço para todas as estruturas possíveis de alcanos contendo quatro e cinco átomos de carbono. Existem duas maneiras pelas quais quatro átomos de carbono podem ser unidos para fornecer C_4H_{10}: como uma cadeia linear (esquerda) ou uma cadeia ramificada (direita). Para os alcanos com cinco átomos de carbono (C_5H_{12}), existem três arranjos diferentes.

Os compostos com a mesma fórmula molecular, mas com diferentes arranjos de ligação (e, conseqüentemente, diferentes estruturas) são chamados **isômeros estruturais**. Os isômeros estruturais de determinado alcano diferem ligeiramente um do outro nas propriedades físicas. Observe os pontos de fusão e ebulição dos isômeros do butano e pentano, dados na Figura 25.6. O número possível de isômeros estruturais aumenta rapidamente com o

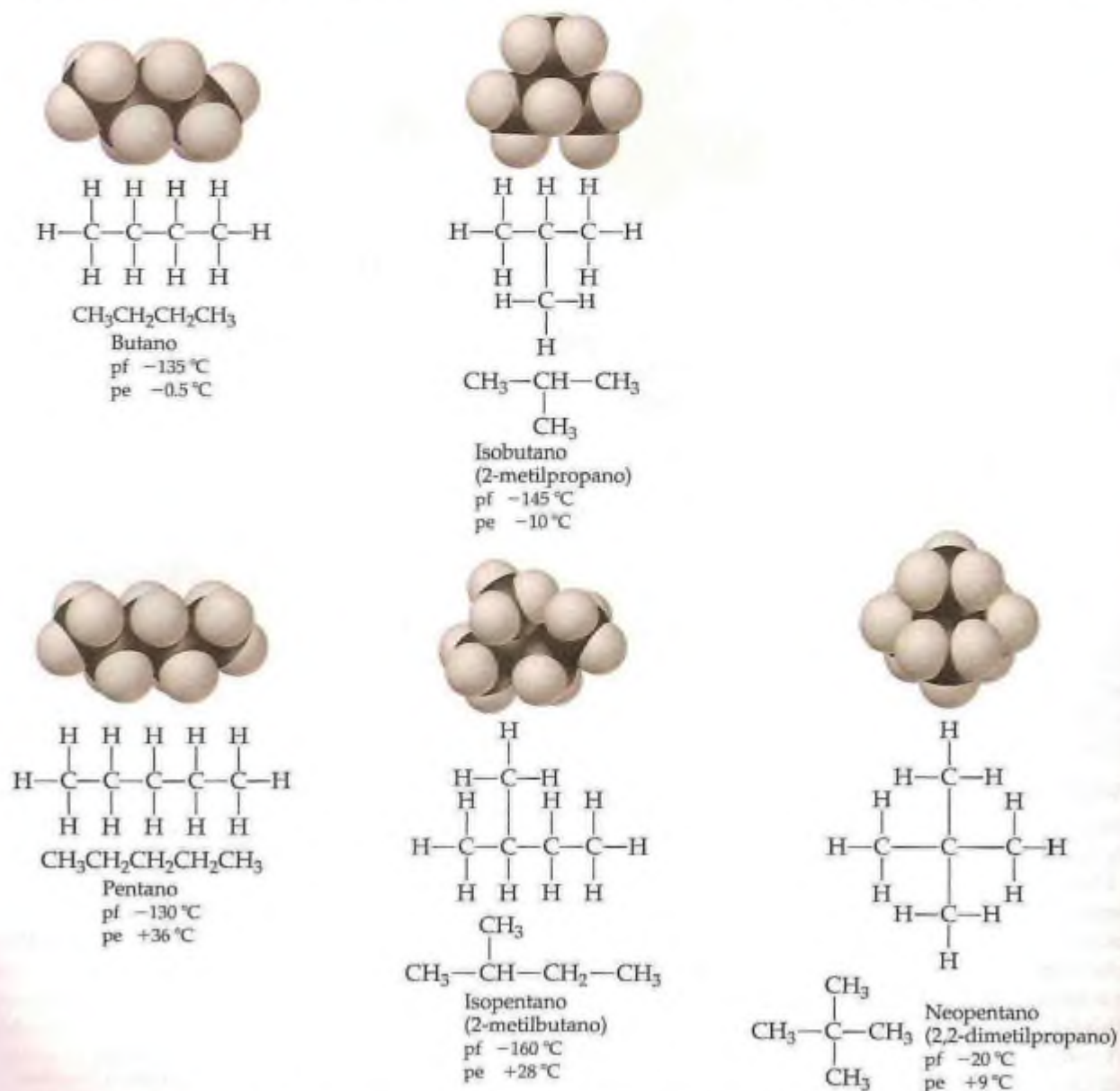



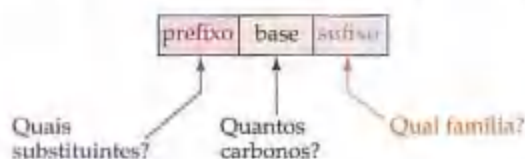
Figura 25.6 Estruturas possíveis, nomes e pontos de ebulição e fusão dos alcanos de fórmula C_4H_{10} e C_5H_{12}.

número de átomos de carbono no alcano. Existem 18 isômeros possíveis tendo a mesma fórmula molecular C_8H_{18}, por exemplo, e 75 isômeros possíveis com a fórmula molecular $C_{10}H_{22}$.

Nomenclatura dos alcanos

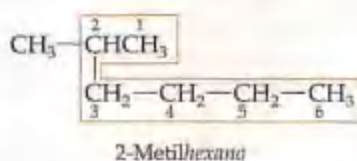
Os primeiros nomes dados para os isômeros estruturais mostrados na Figura 25.6 são os chamados nomes comuns. O isômero no qual um grupo CH_3 está ramificado da cadeia principal é chamado isômero *iso-* (por exemplo, isobutano). Entretanto, à medida que o número de isômeros cresce, torna-se impossível encontrar um prefixo apropriado para denominar o isômero. A necessidade para uma maneira sistemática de dar nomes aos compostos orgânicos foi identificada cedo na história da química orgânica. Em 1892 uma organização chamada International Union of Chemistry encontrou-se em Genebra, Suíça, para formular regras para nomear substâncias orgâncias de forma sistemática. Desde aquele tempo o objetivo de atualizar as regras para dar nomes aos compostos têm recaído sobre a International Union of Pure and Applied Chemistry (Iupac). Os químicos de todo o mundo, independentemente de suas nacionalidades ou afiliações políticas, concordam com um sistema comum para dar nomes aos compostos.

Os nomes da Iupac para os isômeros do butano e pentano são aqueles dados entre parênteses para cada composto na Figura 25.6. Esses nomes, bem como aqueles de outros compostos orgânicos, têm três partes:

prefixo	base	sufixo
Quais substituintes?	Quantos carbonos?	Qual família?

As seguintes etapas resumem os procedimentos usados para chegar aos nomes dos alcanos, todos com nomes finalizados com o sufixo *-ano*. Usamos uma abordagem similar para escrever os nomes dos outros compostos orgânicos.

1. *Encontre a cadeia mais longa de átomos de carbono e use o nome dessa cadeia (Tabela 25.1) como o nome-base do composto.* A cadeia mais longa pode nem sempre estar escrita em uma linha reta, como visto no seguinte exemplo:

$CH_3-\overset{2}{C}H\overset{1}{C}H_3$
$\quad\quad\ |$
$\quad\quad \overset{}{\underset{3}{C}H_2}-\underset{4}{C}H_2-\underset{5}{C}H_2-\underset{6}{C}H_3$

2-Metil*hexano*

Uma vez que esse composto tem cadeia de seis átomos de C, recebe o nome como um hexano substituído. Os grupos ligados à cadeia principal são chamados *substituintes* porque substituem um hidrogênio ligado a um carbono da cadeia principal.

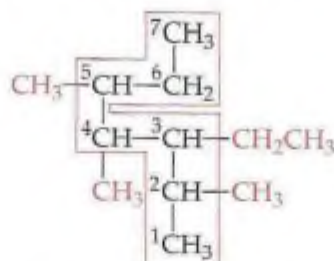
2. *Numere os átomos de carbono na cadeia mais longa, começando com o lado da cadeia mais próximo de um substituinte.* No exemplo, numeramos os átomos de C a partir do lado superior à direita que coloca o substituinte CH_3 no segundo átomo de C da cadeia; se numerássemos a partir do lado direito inferior, CH_3 estaria no quinto átomo de C. A cadeia é numerada a partir do lado que fornece o menor número para a posição do substituinte.

3. *Dê o nome e forneça a localização de cada grupo substituinte.* Um grupo substituinte formado pela remoção de um átomo de H do alcano é chamado **grupo alquil** ou alquila. Os grupos alquilas são nomeados pela substituição da terminação *-ano* do nome do alcano por *-il.* O grupo metil (CH_3), por exemplo, é derivado do metano (CH_4). Analogamente, o grupo etil (C_2H_5) é derivado do etano (C_2H_6). A Tabela 25.2 relaciona vários grupos alquilas comuns. O nome 2-metilexano indica a presença de um grupo metil (CH_3) no segundo átomo de carbono de uma cadeia de hexano (seis carbonos).

TABELA 25.2 Fórmulas estruturais condensadas e nomes comuns para vários grupos alquilas

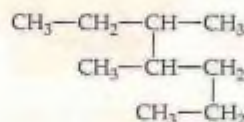
Grupo	Nome
CH_3-	Metil
CH_3CH_2-	Etil
$CH_3CH_2CH_2-$	Propil
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	Butil
$(CH_3)_2CH-$ (HC— com dois CH_3)	Isopropil
$(CH_3)_3C-$ (CH_3—C— com dois CH_3)	*t*-butil

4. *Quando dois ou mais substituintes estão presentes, relacione-os em ordem alfabética*. Quando existem dois ou mais do mesmo substituinte, o número de substituintes daquele tipo é indicado por um prefixo: *di-* (dois), *tri-* (três), *tetra-* (quatro), *penta-* (cinco), e assim por diante. Observe como o seguinte exemplo é nomeado:

```
             7CH3
              |
   CH3—5CH—6CH2
         |
        4CH—3CH—CH2CH3
         |    |
        CH3  2CH—CH3
              |
             1CH3
```

3-etil-2,4,5-trimetileptano

COMO FAZER 25.1

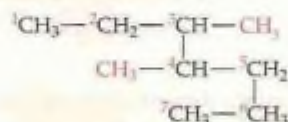
Dê nome sistemático para o seguinte alcano:

```
CH3—CH2—CH—CH3
         |
    CH3—CH—CH2
            |
       CH3—CH2
```

Solução

Análise: foi dada a fórmula estrutural de um alcano e pede-se dar seu nome.

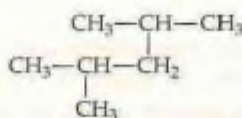
Planejamento: como o hidrocarboneto é um alcano, seu nome termina em *-ano*. O nome do hidrocarboneto-pai é baseado na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono, como resumido na Tabela 25.1. As ramificações são grupos alquilas, nomeados a partir do número de átomos de carbono na ramificação e localizados contando os átomos de C ao longo da cadeia contínua mais longa.

Resolução: a cadeia contínua mais longa de átomos de C estende-se do grupo CH_3 do lado esquerdo superior até o grupo CH_3 do lado esquerdo inferior, tendo sete átomos de carbono de extensão:

```
1CH3—2CH2—3CH—CH3
           |
      CH3—4CH—5CH2
               |
          7CH3—6CH2
```

O presente composto é, dessa forma, o heptano. Existem dois grupos CH_3 (metil) que se ramificam da cadeia principal. Conseqüentemente, esse composto é o dimetileptano. Para especificar a localização dos dois grupos metilas, devemos numerar os átomos de carbono a partir do lado que fornece o menor número possível para os átomos de carbono exibidos nas cadeias laterais. Isso significa que devemos começar a numeração com o carbono superior à esquerda. Existe um grupo metil no carbono 3 e um no carbono 4. O composto é, portanto, o 3,4-dimetileptano.

PRATIQUE

Dê nome ao seguinte alcano:

```
     CH3—CH—CH3
          |
CH3—CH—CH2
     |
    CH3
```

Resposta: 2,4-dimetilpentano.

COMO FAZER 25.2

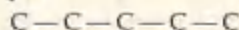
Escreva a fórmula estrutural condensada para o 3-etil-2-metilpentano.

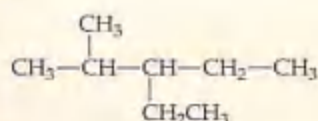
Solução

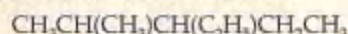
Análise: foi dado o nome sistemático para um hidrocarboneto e pede-se escrever sua fórmula estrutural.

Planejamento: uma vez que o nome do composto termina em *-ano*, ele é um alcano, significando que todas as ligações carbono–carbono são ligações simples. O hidrocarboneto-pai é o pentano, indicando cinco átomos de C (Tabela 25.1). Existem dois grupos alquilas especificados, um grupo etil (dois átomos de carbono, C_2H_5) e um grupo metil (um átomo de carbono, CH_3). Contando da esquerda para a direita ao longo de uma cadeia de cinco átomos de carbono, o grupo etil estará ligado ao terceiro átomo de C, e o grupo metil ao segundo átomo de C.

Resolução: começamos escrevendo uma linha de cinco átomos de C unidos entre si por ligações simples. Estes representam a espinha dorsal da cadeia de pentano-pai:

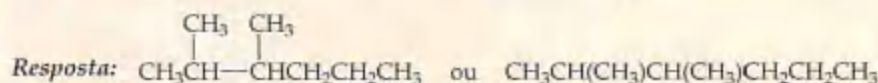
$$C-C-C-C-C$$

Em seguida colocamos um grupo metil no segundo carbono, e um grupo etil no terceiro átomo de carbono da cadeia. Os hidrogênios são adicionados a todos os outros átomos de carbono para perfazer quatro ligações em cada carbono, fornecendo a seguinte estrutura condensada:

$$\begin{array}{c} \quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \\ CH_3-CH-CH-CH_2-CH_3 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad \\ \qquad\qquad CH_2CH_3 \qquad\quad \end{array}$$

A fórmula pode, também, ser escrita ainda mais concisamente como:

$$CH_3CH(CH_3)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$$

Nessa fórmula os grupos alquilas da ramificação são indicados entre parênteses.

PRATIQUE

Escreva a fórmula estrutural condensada para 2,3-dimetilexano.

Resposta:
$$\begin{array}{l} \quad\ CH_3\ \ CH_3 \\ \quad\ \ |\qquad\ | \\ CH_3CH-CHCH_2CH_2CH_3 \end{array} \quad \text{ou} \quad CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$$

Cicloalcanos

Os alcanos podem formar não apenas cadeias ramificadas, mas também anéis ou ciclos. Os alcanos com essa forma de estrutura são chamados **cicloalcanos**. A Figura 25.7 ilustra alguns cicloalcanos. As estruturas dos cicloalcanos algumas vezes são desenhadas como polígonos simples nos quais cada vértice do polígono representa um grupo CH_2. Esse método de representação é similar ao usado para os anéis de benzeno. (Seção 8.6) No caso das estruturas aromáticas, cada vértice representa um grupo CH.

Os anéis de carbono contendo menos de cinco átomos de carbono são tensionados porque o ângulo de ligação C — C nos anéis menores deve ser menor que o ângulo tetraédrico de 109,5°. A tensão aumenta à medida que os anéis ficam menores. No ciclopropano, que tem a forma de um triângulo eqüilátero, o ângulo é de apenas 60°; essa molécula é, conseqüentemente, muito mais reativa que o propano, seu semelhante na cadeia linear.

Os cicloalcanos, particularmente os compostos de anéis pequenos, algumas vezes comportam-se quimicamente como os hidrocarbonetos insaturados, que abordaremos em breve. A fórmula geral dos cicloalcanos, C_nH_{2n}, difere da fórmula geral para os alcanos de cadeia linear, C_nH_{2n+2}.

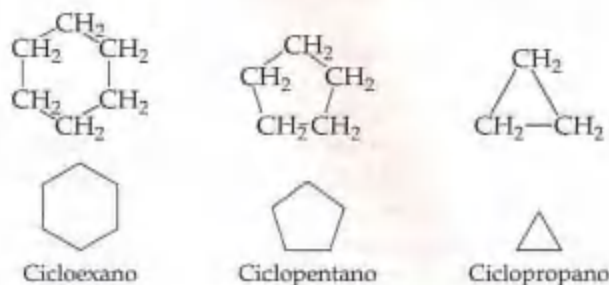
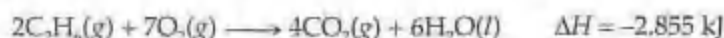



Figura 25.7 Fórmulas estruturais condensadas para três cicloalcanos.

Reações dos alcanos

Uma vez que contenham apenas ligações C — C e C — H, muitos alcanos são relativamente não-reativos. À temperatura ambiente, por exemplo, não reagem com ácidos, bases ou agentes oxidantes fortes, não sendo sequer atacados por ácido nítrico fervente. A baixa reatividade química dos alcanos deve-se basicamente à falta de polaridade das ligações C — C e C — H.

Entretanto, os alcanos não são completamente inertes. Uma das suas reações mais importantes comercialmente é a *combustão* ao ar, a base de seu uso como combustível. (Seção 3.2) Por exemplo, a combustão completa do etano prossegue como segue:

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H = -2.855 \text{ kJ}$$

Nas seções seguintes veremos que os hidrocarbonetos podem ser modificados para conceder maior reatividade pela introdução de insaturação no esqueleto carbono–carbono e ligando outros grupos reativos na espinha dorsal do hidrocarboneto.

A química no trabalho Gasolina

O petróleo, ou óleo bruto, é uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos, com quantidades menores de outros compostos orgânicos contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. A enorme demanda por petróleo para satisfazer às necessidades mundiais de energia tem levado ao esvaziamento de fontes de óleo em locais proibitivos como o Mar do Norte e o norte do Alasca.

A costumeira primeira etapa no *refinamento*, ou processamento, de petróleo é separá-lo em frações com base nos pontos de ebulição. As frações geralmente tomadas são mostradas na Tabela 25.3. Como a gasolina é a mais importante, comercialmente falando, dessas frações, vários processos são usados para maximizar seu rendimento.

A *gasolina* é uma mistura de hidrocarbonetos voláteis contendo quantidades variáveis de hidrocarbonetos aromáticos em adição aos alcanos. Em um motor **automotivo**, uma mistura de ar e vapor de gasolina é comprimida por um pistão e depois incendiada por uma centelha elétrica. A queima da gasolina deve criar uma expansão de gás forte e regular, forçando o pistão para cima e fornecendo força ao longo do eixo acionador do motor. Se o gás se queima muito rapidamente, o pistão recebe um empurrão único em vez de um empurrão forte e regular. O resultado é um som de 'pancada' ou 'silvo' e redução na eficiência com a qual a energia produzida pela combustão é convertida em trabalho.

A *octanagem* de uma gasolina é uma medida de sua resistência à detonação. As gasolinas com alta octanagem queimam-se mais regularmente e são, por isso, combustíveis mais eficientes (Figura 25.8). Os alcanos ramificados e hidrocarbonetos aromáticos têm octanagem mais alta que os alcanos de cadeias lineares. A octanagem da gasolina é obtida quando se comparam suas características de detonação com as do 'isooctano' (2,2,4-trimetilpentano) e heptano. Ao isooctano atribuímos uma octanagem de 100, enquanto ao heptano, uma de 0. À gasolina com as mesmas características de detonação como uma mistura de 90% de isooctano e 10% de heptano é atribuída uma octanagem de 90.

A gasolina obtida diretamente do fracionamento do petróleo (chamada gasolina de *destilação atmosférica*) contém principalmente hidrocarbonetos de cadeia linear e tem octanagem em torno de 50. Ela é, conseqüentemente, submetida a um processo chamado *craqueamento*, que converte os alcanos de cadeia linear em alcanos mais procurados de cadeia ramificada (Figura 25.9). O craqueamento é também usado

TABELA 25.3 Frações dos hidrocarbonetos do petróleo

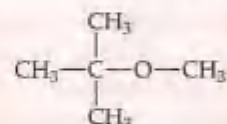
Fração	Faixa de tamanho das moléculas	Faixa de ponto de ebulição (°C)	Usos
Gás	C_1 a C_5	– 160 a 30	Combustíveis gasosos, produção de H_2
Gasolina de destilação atmosférica	C_5 a C_{12}	30 a 200	Combustível de motor
Querosene, óleo de combustível	C_{12} a C_{18}	180 a 400	Diesel, combustível de alto-forno, craqueamento
Lubrificantes	de C_{16} para cima	350 para cima	Lubrificantes
Parafinas	de C_{20} para cima	Sólidos de baixa fusão	Velas, fósforos
Asfalto	de C_{36} para cima	Resíduos pastosos	Pavimentação de ruas

Figura 25.8 A octanagem da gasolina mede sua resistência à detonação quando queimada em um motor. A octanagem dessa gasolina é 89, como mostrado na bomba.

Figura 25.9 O petróleo é separado em frações pela destilação, sendo submetido ao craqueamento em refinaria, como mostrado aqui.

para produzir hidrocarbonetos aromáticos e converter parte das frações menos voláteis de querosene e óleo de combustível em compostos com massas moleculares menores, mais apropriados para uso como combustível de automóvel. No processo de craqueamento os hidrocarbonetos são misturados com um catalisador e aquecidos de 400 a 500 °C. Os catalisadores usados são minerais argilosos naturais ou misturas sintéticas de Al_2O_3–SiO_2. Além de formar moléculas mais apropriadas para gasolina, o craqueamento resulta na formação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, como o etileno e o propeno. Essas substâncias são usadas em uma variedade de reações para formar plásticos e outros produtos químicos.

A taxa de octanagem da gasolina também aumenta com a adição de determinados compostos chamados *agentes antidetonadores*, ou melhoradores de octanagem. Até meados dos anos 70 o principal agente antidetonador era o tetraetil de chumbo, $(C_2H_5)_4Pb$. Entretanto, ele não é mais usado por causa dos perigos ambientais do chumbo e porque envenena conversores catalíticos. (“A química no trabalho”, Seção 14.7) Os compostos aromáticos, como tolueno ($C_6H_5CH_3$) e hidrocarbonetos oxigenados como o etanol (CH_3CH_2OH), bem como o éter metil *t*-butílico (MTBE, mostrado a seguir) são agora geralmente usados como agentes antidetonadores.

$$
\begin{array}{c}
\quad\;\; CH_3 \\
\quad\;\; | \\
CH_3-C-O-CH_3 \\
\quad\;\; | \\
\quad\;\; CH_3
\end{array}
$$

Entretanto, o uso do MTBE pode em breve ser banido, porque ele acaba escoando para as fontes de água potável a partir de derramamentos e vazamento de tanques de estocagem, deixando na água cheiro e gosto ruins e produzindo efeitos adversos à saúde.

25.4 Hidrocarbonetos insaturados

A presença de uma ou mais ligações múltiplas torna a estrutura e a reatividade dos hidrocarbonetos insaturados significativamente diferente das dos alcanos.

Alcenos

Os alcenos são hidrocarbonetos insaturados que contêm uma ligação C═C. O alceno mais simples é $CH_2 = CH_2$, chamado eteno (Iupac) ou etileno. O etileno é um hormônio vegetal. Ele tem papel importante na germinação das sementes e no amadurecimento das frutas. O próximo membro da série é $CH_3-CH=CH_2$, chamado propeno ou propileno. Para os alcanos com quatro ou mais átomos de carbono, existem vários isômeros para cada fórmula molecular. Por exemplo, existem quatro isômeros de C_4H_8, como mostrado na Figura 25.10. Observe tanto suas estruturas quanto os respectivos nomes.

Os nomes dos alcenos são baseados na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono que contém a ligação dupla. O nome dado à cadeia é obtido a partir do nome do alcano correspondente (Tabela 25.1) trocando a terminação de *-ano* para *-eno*. O composto à esquerda na Figura 25.10, por exemplo, tem dupla ligação como parte de uma cadeia de três carbonos; assim, o alceno pai é o propeno.

A localização da ligação dupla ao longo da cadeia do alceno é indicada por um prefixo numérico que designa o número do átomo de carbono que é parte da ligação dupla e que está mais próximo de um lado da cadeia. A cadeia é sempre numerada do lado que leva à ligação dupla mais rapidamente e, portanto, fornece o menor prefixo numérico. No propeno a única posição possível para a ligação dupla é entre o primeiro e o segundo carbonos.

Metilpropeno pe −7 °C | 1-buteno pe −6 °C | *cis*-2-buteno pe +4 °C | *trans*-2-buteno pe +1 °C

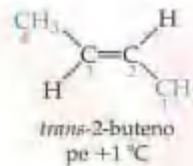
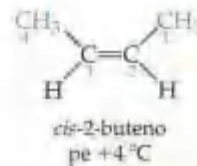
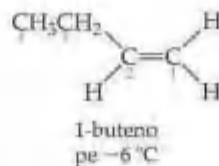
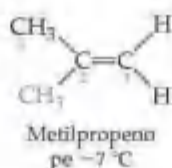



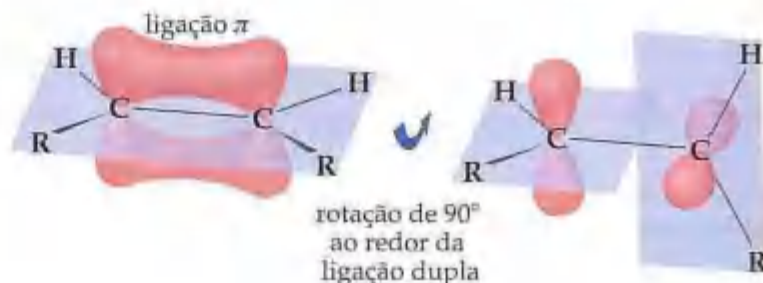
Figura 25.10 Estruturas, nomes e pontos de ebulição dos alcanos com fórmula molecular C_4H_8.

assim, um prefixo que indique sua localização torna-se desnecessário. Para o buteno (Figura 25.10) existem duas posições possíveis para a ligação dupla: depois do primeiro carbono (1-buteno) ou depois do segundo carbono (2-buteno).

Se uma substância contém duas ou mais ligações duplas, cada uma é localizada por um prefixo numérico. A terminação do nome é alterada para identificar o número de ligações duplas: dieno (duas), trieno (três) etc. Por exemplo, $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ é 1,4-pentadieno.

Os dois isômeros à direita na Figura 25.10 diferem nas localizações relativas de seus grupos metil terminais. Esses dois compostos são **isômeros geométricos**, compostos que têm a mesma fórmula molecular e os mesmos grupos ligados entre si, mas diferem no arranjo espacial dos grupos. (Seção 24.4) No isômero *cis* os dois grupos metil estão no mesmo lado da ligação dupla, enquanto no isômero *trans* eles estão em lados opostos. Os isômeros geométricos possuem propriedades físicas distintas e, geralmente, diferem significativamente no comportamento químico.

O isomerismo geométrico em alcenos origina-se porque, diferentemente da ligação C—C, a ligação C=C resiste à rotação. Recorde-se de que a ligação dupla entre dois átomos de carbono consiste em uma outra ligação σ e uma π. (Seção 9.6). A Figura 25.11 mostra um alceno *cis*. O eixo da ligação carbono–carbono e as ligações com os átomos de hidrogênio e com os grupos alquilas (denominados R) estão todas em um plano. Os orbitais *p* que se superpõe paralelamente para formar a ligação π estão perpendiculares ao plano da molécula. Como a Figura 25.11 mostra, a rotação ao redor da ligação dupla carbono–carbono exige que a ligação π seja quebrada, processo que necessita de considerável energia (aproximadamente 250 kJ/mol). Embora a rotação ao redor de uma ligação dupla não ocorra facilmente, a rotação em torno da ligação dupla é um processo-chave na química da visão. ("A química e a vida", Seção 9.6)

Figura 25.11 Ilustração esquemática da rotação ao redor de uma ligação dupla carbono–carbono em um alceno. A superposição dos orbitais *p* que formam a ligação π é perdida na rotação. Por essa razão, a rotação em torno das ligações duplas carbono–carbono não ocorre prontamente.

COMO FAZER 25.3

Desenhe os isômeros do penteno, C_5H_{10}. (Considere apenas os que apresentam uma cadeia de hidrocarbonetos não-ramificada.)

Solução

Análise: pede-se desenhar todos os isômeros (tanto estrutural quanto geométrico) para um alceno com uma cadeia de cinco carbonos.

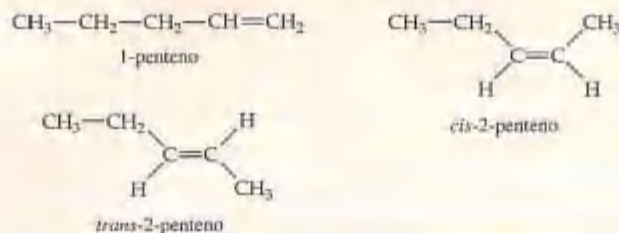
Planejamento: como o nome usado para designar o composto é penteno e não pentadieno ou pentatrieno, sabemos que a cadeia de cinco carbonos contém apenas uma ligação dupla carbono–carbono. Assim, podemos começar colocando primeiro a ligação dupla em várias posições ao longo da cadeia, lembrando que a cadeia pode ser numerada a partir de ambos os lados. Depois de encontrar as posições diferentes distintas para a ligação dupla, podemos considerar se a molécula pode ter isômeros *cis* e *trans*.

Resolução: pode haver uma ligação dupla depois do primeiro (1-penteno) ou segundo carbono (2-penteno). Essas são as duas únicas possibilidades porque a cadeia pode ser numerada a partir de ambos os lados. (Assim, o que poderíamos erroneamente chamar de 4-penteno é na realidade 1-penteno, como visto pela numeração da cadeia de carbono a partir do outro lado.)

Como o primeiro átomo de C no 1-penteno está ligado a dois átomos de H, não existem isômeros *cis-trans*. Por outro lado, existem isômeros *cis* e *trans* para o 2-penteno. Assim, os três isômeros possíveis são:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}CH_2$
1-penteno

$CH_3-CH_2(H)C{=}C(H)CH_3$ (CH₃–CH₂ e CH₃ do mesmo lado)
cis-2-penteno

$CH_3-CH_2(H)C{=}C(CH_3)H$ (CH₃–CH₂ e CH₃ em lados opostos)
trans-2-penteno

(Você pode estar certo de que o *cis*- ou o *trans*-3-penteno são idênticos ao *cis*- ou ao *trans*-2-penteno, respectivamente.)

PRATIQUE

Quantos isômeros de cadeia linear do hexeno, C_6H_{12}, existem?

Resposta: 5 (1-hexeno, *cis*-2-hexeno, *trans*-2-hexeno, *cis*-3-hexeno, *trans*-3-hexeno).

Alcinos

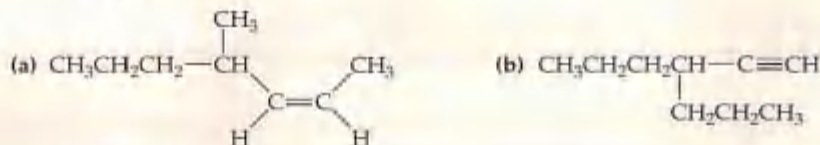
Os alcinos são hidrocarbonetos insaturados que contêm uma ou mais ligações $C\equiv C$. O alcino mais simples é o acetileno (C_2H_2), molécula altamente reativa. Quando o acetileno é queimado em um fluxo de oxigênio em um maçarico de oxiacetileno, a chama atinge aproximadamente 3.200 K. O maçarico de oxiacetileno é muito utilizado em soldagem, que requer altas temperaturas. Os alcinos, em geral, são moléculas altamente reativas. Por causa de sua alta reatividade, não estão bastante distribuídos na natureza como os alcenos; entretanto, os alcinos são intermediários importantes em muitos processos industriais.

Eles são nomeados com a identificação da cadeia contínua mais longa na molécula contendo a ligação tripla e com a modificação da terminação do nome, como relacionado na Tabela 25.1, de *-ano* para *-ino*, e como mostrado em "Como fazer 25.4".

COMO FAZER 25.4

Dê o nome dos seguintes compostos:

(a) $CH_3CH_2CH_2-CH(CH_3)(H)C{=}C(H)CH_3$ (grupos alquila do mesmo lado)

(b) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-C\equiv CH$

Solução

Análise: foram dadas as fórmulas estruturais para dois compostos, o primeiro, um alceno, e o segundo, um alcino. Pede-se dar o nome dos compostos.

Planejamento: em cada caso o nome é baseado no número de átomos de carbono na cadeia de carbono contínua mais longa que contém a ligação múltipla. No caso do alceno, deve-se tomar cuidado para indicar se é possível o isomerismo *cis-trans* e, caso exista, qual isômero é dado.

Resolução: (a) A cadeia contínua de carbonos mais longa que contém a ligação dupla é de sete átomos de comprimento. O composto-pai é, conseqüentemente, o hepteno. Como a ligação dupla começa no carbono 2 (numerando da ponta mais próxima da ligação dupla), a cadeia do hidrocarboneto, pai é nomeada 2-hepteno. Um grupo metil é encontrado no átomo de carbono 4. Portanto, o composto é nomeado 4-metil-2-hepteno. A configuração geométrica na ligação dupla é *cis* (isto é, os grupos alquila estão ligados aos carbonos da ligação dupla do mesmo lado). Assim, o nome completo é 4-metil-*cis*-2-hepteno.

(b) A cadeia de átomos de carbono contínua mais longa contendo a ligação tripla é seis, logo esse composto é derivado do hexino. A tripla ligação vem depois do primeiro carbono (numerando a partir da direita), tornando-o um derivado do 1-hexino. A ramificação da cadeia do hexino contém três átomos de carbono, tornando-o um grupo propil. Como ele está localizado no terceiro átomo de carbono da cadeia do hexino, a molécula é o 3-propil-1-hexino.

PRATIQUE

Desenhe a fórmula estrutural condensada para o 4-metil-2-pentino.

Resposta:

$$CH_3-C\equiv C-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_3$$

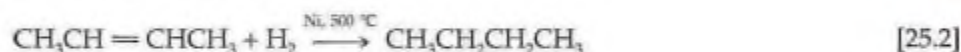
Reações de adição de alcenos e alcinos

A presença de ligações carbono–carbono duplas ou triplas nos hidrocarbonetos aumenta notavelmente a reatividade química deles. As reações mais características de alcenos e alcinos são as reações de adição, nas quais um reagente é adicionado aos dois átomos que formam a ligação múltipla. Um exemplo simples é a adição de um halogêneo como Br_2 ao etileno:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\substack{|\\ Br}}{H_2C}-\underset{\substack{|\\ Br}}{CH_2} \qquad [25.1]$$

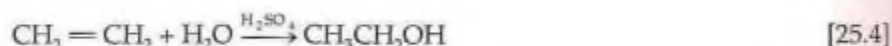
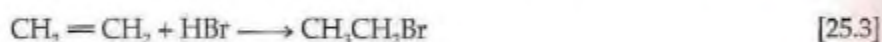
O par de elétrons que forma a ligação π no etileno não está acoplado e é usado para formar duas novas ligações com os átomos de bromo. A ligação σ entre os átomos de carbono é mantida.

A adição de H_2 ao alceno o converte a um alcano:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, 500 °C}} CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad [25.2]$$

A reação entre um alceno e H_2, chamada *hidrogenação*, não ocorre rapidamente sob condições ordinárias de temperatura e pressão. Uma razão para a falta de reatividade de H_2 mediante alcenos é a alta entalpia de ligação de H_2. Para promover a reação, é necessário usar um catalisador que auxilie na ruptura da ligação H–H. Os catalisadores mais usados são metais finamente divididos nos quais H_2 é adsorvido. (Seção 14.7)

Os haletos de hidrogênio e a água podem, também, ser adicionados à ligação dupla dos alcenos, como ilustrado nas seguintes reações do etileno:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br \qquad [25.3]$$

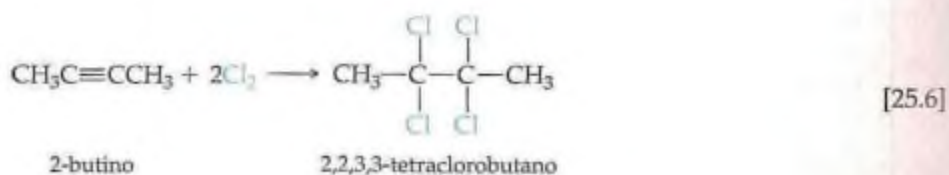
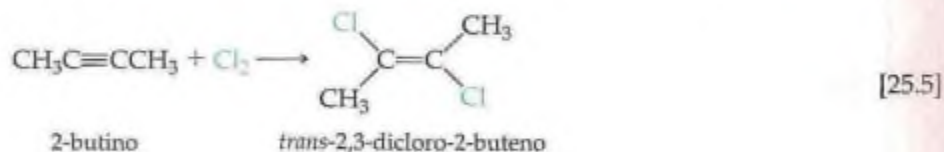
$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH \qquad [25.4]$$

A adição de água é catalisada por um ácido forte, como H_2SO_4.

As reações de adição dos alcinos lembram as dos alcenos, como mostrado nos seguintes exemplos:

$$CH_3C\equiv CCH_3 + Cl_2 \longrightarrow \overset{Cl}{\underset{CH_3}{>}}C{=}C\overset{CH_3}{\underset{Cl}{<}} \qquad [25.5]$$

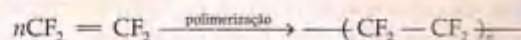
2-butino — *trans*-2,3-dicloro-2-buteno

$$CH_3C\equiv CCH_3 + 2Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\ Cl}}{\overset{\substack{Cl\\ |}}{C}}-\underset{\substack{|\\ Cl}}{\overset{\substack{Cl\\ |}}{C}}-CH_3 \qquad [25.6]$$

2-butino — 2,2,3,3-tetraclorobutano

A química no trabalho Descoberta acidental do Teflon™

Um *polímero* é um material com massa molecular alta que se forma quando moléculas simples, chamadas monômeros, unem-se em cadeias longas. (Seção 12.2) Os polímeros podem ser de natureza natural ou sintética. Mais adiante neste capítulo veremos vários polímeros naturais, como as proteínas e o amido. Na Seção 12.2 abordamos os polímeros sintéticos, como polietileno e náilon. Outro polímero sintético é o Teflon™, descoberto quase por acidente.

Em 1938 um cientista da DuPont, chamado Roy J. Plunkett, fez uma observação bastante curiosa: um tanque de *tetrafluoroetileno* gasoso ($CF_2{=}CF_2$), que se supunha estar cheio, parecia não ter gás. Em vez de descartar o tanque, Plunkett decidiu cortá-lo para abri-lo. Ele descobriu que a parte de dentro do tanque estava revestida com uma substância cerosa branca notavelmente não-reativa mediante os mais corrosivos reagentes. O composto foi formado pela *polimerização de adição* (Seção 12.2) do tetrafluoroetileno:

$$nCF_2 = CF_2 \xrightarrow{\text{polimerização}} -\!\!\!(\,CF_2 - CF_2\,)_n\!\!-$$

Como se descobriu, as propriedades do Teflon™ eram ideais para uma aplicação imediata e importante no desenvolvimento da primeira bomba atômica. O hexafluoreto de urânio (UF_6), usado para separar ^{235}U, capaz de sofrer desintegração, por difusão gasosa (veja o quadro "A química no trabalho", na Seção 10.8), é um material extremamente corrosivo. O Teflon™ foi usado como material de vedação na usina de difusão gasosa. Ele agora é usado em uma variedade de aplicações, desde panelas não-aderentes até roupas espaciais.

O desejo de Plunkett de saber mais sobre algo que não parecia exatamente certo é um exemplo maravilhoso de como a curiosidade científica natural pode levar a descobertas notáveis. Se você desejar ler mais sobre descobertas acidentais, recomendamos Royston M. Roberts, *Serendipity: Accidental Discoveries in Science*, John Wiley and Sons, 1989.

COMO FAZER 25.5

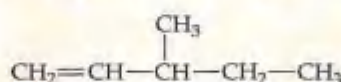
Escreva a fórmula estrutural para o produto da hidrogenação do 3-metil-1-penteno.

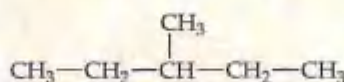
Solução

Análise: pede-se determinar o composto formado quando um alceno em particular sofre hidrogenação (reação com H_2).

Planejamento: para determinar a fórmula estrutural do produto da reação, devemos primeiro escrever a fórmula estrutural ou a estrutura de Lewis do reagente. Na hidrogenação do alceno, H_2 adiciona-se à ligação dupla, produzindo um alcano. (Isto é, cada átomo de carbono da ligação dupla forma uma ligação com o átomo de H e a ligação dupla é convertida a uma ligação simples.)

Resolução: o nome do composto de partida nos revela que temos uma cadeia de cinco átomos de carbono com uma ligação dupla em uma ponta (posição 1) e um grupo metil no terceiro carbono a partir daquela ponta (posição 3):

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ CH_2{=}CH{-}CH{-}CH_2{-}CH_3 \end{array}$$

A hidrogenação — adição de dois átomos de H aos carbonos da ligação dupla — leva ao seguinte alcano:

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ CH_3{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_3 \end{array}$$

Comentário: a cadeia mais longa no produto alcano tem cinco átomos de carbono; seu nome é, por isso,

3-metilpentano

PRATIQUE

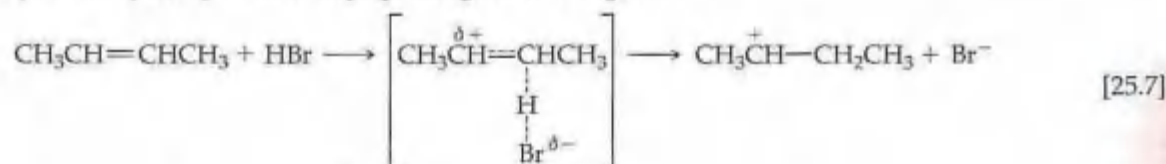
A adição de HCl a um alceno forma o 2-cloropropano. Qual é o alceno?

Resposta: propeno.

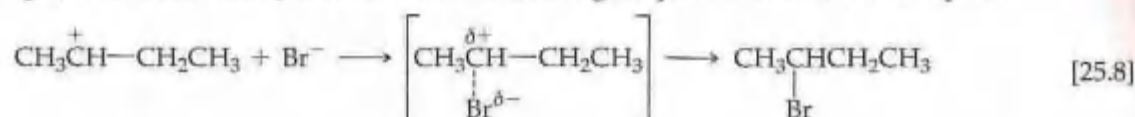
Mecanismos de reações de adição

À medida que o entendimento de química tem crescido, os químicos têm sido capazes de avançar a partir simplesmente da catalogação das reações que ocorrem para explicar *como* elas prosseguem. Uma explicação de como uma reação prossegue é chamada *mecanismo*. (Seção 14.6)

Na Equação 25.3 consideramos a reação de adição entre HBr e um alceno. Imagina-se que essa reação ocorra em duas etapas. Na primeira, a etapa determinante da velocidade (Seção 14.6), a molécula de HBr ataca a ligação dupla rica em elétrons, transferindo um próton para um dos átomos de carbono do alceno. Na reação do 2-buteno com HBr, por exemplo, a primeira etapa prossegue como segue:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3\overset{\delta+}{C}H{=}CHCH_3 \\ \vdots \\ H \\ \vdots \\ Br^{\delta-} \end{array}\right] \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \qquad [25.7]$$

O par de elétrons que formou a ligação π entre os átomos de carbono no alcano é usado para formar a nova ligação C — H.

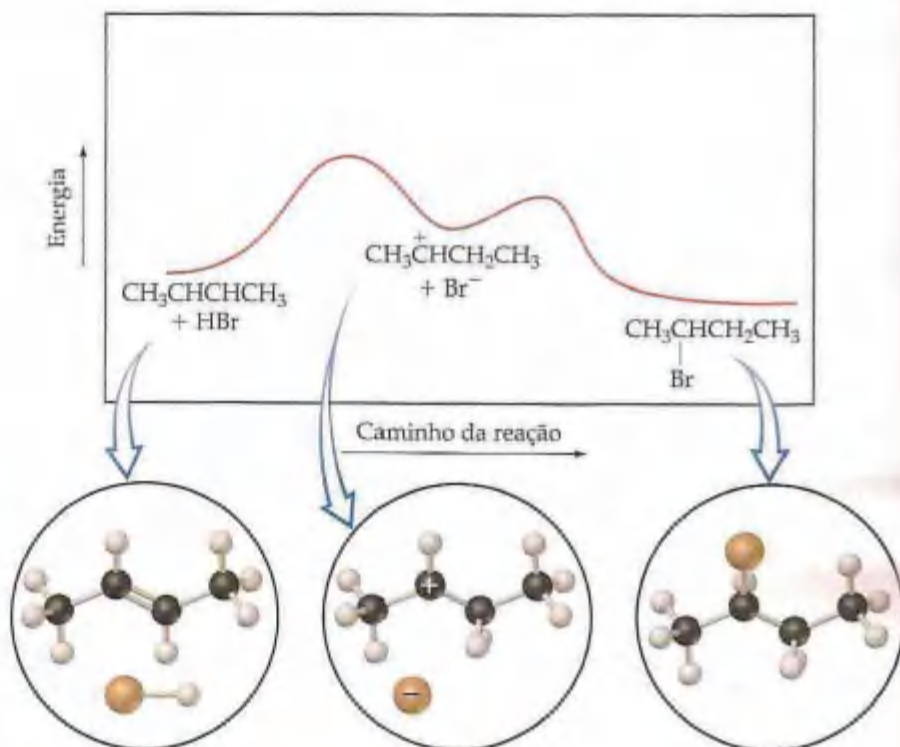
A segunda etapa, envolvendo a adição de Br^- ao carbono carregado positivamente, é mais rápida:

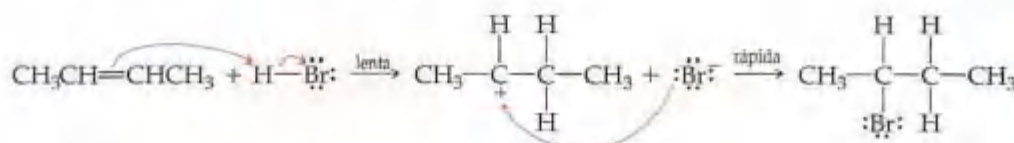
$$CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3\overset{\delta+}{C}H{-}CH_2CH_3 \\ \vdots \\ Br^{\delta-} \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3CHCH_2CH_3 \\ | \\ Br \end{array} \qquad [25.8]$$

Nessa reação o íon brometo (Br^-) doa um par de elétrons ao carbono, formando a nova ligação C — Br.

Como a etapa determinante da velocidade da reação envolve tanto o alceno quanto o ácido, a lei de velocidade para a reação é de segunda ordem, sendo de primeira ordem em relação ao brometo e ao alceno:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[CH_3CH{=}CHCH_3]}{\Delta t} = k[CH_3CH{=}CHCH_3][HBr] \qquad [25.9]$$

O contorno de energia para a reação é mostrado na Figura 25.12. O primeiro máximo de energia representa o estado de transição na primeira etapa do mecanismo. O segundo máximo representa o estado de transição da segunda etapa. Observe que existe um mínimo de energia entre a primeira e a segunda etapas da reação. Esse mínimo de energia corresponde às energias das espécies intermediárias, $CH_{3+}CH — CH_2CH_3$ e Br^-.

Figura 25.12 Perfil de energia para a adição de HBr ao 2-buteno, $CH_3CH = CHCH_3$.

Para mostrar o movimento de elétrons em reações como essas, os químicos geralmente usam setas curvas, que apontam no sentido do fluxo de elétron (de uma carga negativa para outra positiva). Para a adição de HBr ao 2-buteno, os deslocamentos nas posições dos elétrons são mostrados como seguem:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H{-}\ddot{Br}: \xrightarrow{\text{lenta}} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 + :\ddot{Br}:^- \xrightarrow{\text{rápida}} CH_3{-}CHBr{-}CH_2{-}CH_3$$

Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são membros de uma classe grande e importante de hidrocarbonetos. O membro mais simples dessa série é o benzeno (C_6H_6), cuja estrutura é mostrada na Figura 25.3. A estrutura plana e altamente simétrica do benzeno, com seus ângulos de ligação de 120°, sugere alto grau de insaturação. Você poderia, em conseqüência, esperar que o benzeno se assemelhasse aos hidrocarbonetos insaturados e fosse altamente reativo. Entretanto, o comportamento químico do benzeno é diferente do dos alcenos e alcinos. O benzeno e outros hidrocarbonetos aromáticos são muito mais estáveis que os alcenos e alcinos porque os elétrons π estão deslocalizados nos orbitais π. (Seção 9.6)

Benzeno Naftaleno

CH_3

Antraceno Tolueno (metilbenzeno)

Figura 25.13 Estruturas e nomes de vários compostos aromáticos.

A cada sistema de anel aromático é dado um nome comum como mostrado na Figura 25.13. Os anéis aromáticos são representados por hexágonos com um círculo inscrito para denotar o caráter aromático. Cada vértice representa um átomo de carbono. Cada carbono está ligado a três outros átomos — três átomos de carbono ou dois átomos de carbono e um de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio não são mostrados.

Apesar de hidrocarbonetos aromáticos serem insaturados, eles não sofrem reações de adição rapidamente. A ligação π deslocalizada faz com que os compostos aromáticos comportem-se de maneira bastante diferente dos alcenos e alcinos. O benzeno, por exemplo, não adiciona Cl_2 ou Br_2 às ligações duplas sob condições ordinárias. Em contraste, os hidrocarbonetos aromáticos sofrem **reações de substituição** de maneira relativamente fácil. Em uma reação de substituição, um átomo de uma molécula é removido e substituído por outro átomo ou grupo de átomos. Quando o benzeno é aquecido em uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, por exemplo, o hidrogênio é substituído pelo grupo nitro, NO_2:

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O \quad [25.10]$$

Tratamento mais vigoroso resulta na substituição de um segundo grupo nitro na molécula:

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O \quad [25.11]$$

Existem três isômeros possíveis do benzeno com dois grupos nitro ligados. Esses três isômeros são nomeados como *orto-*, *meta-* e *para-*dinitrobenzeno:

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

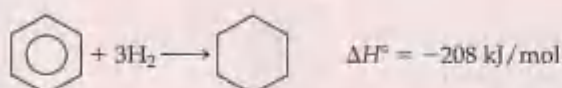
orto-dinitrobenzeno pf 118 °C

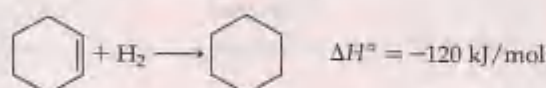
meta-dinitrobenzeno pf 90 °C

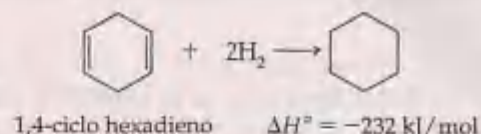
para-dinitrobenzeno pf 174 °C

Um olhar mais de perto Estabilização aromática

Podemos estimar a estabilização dos elétrons π no benzeno comparando a energia necessária para adicionar hidrogênio ao benzeno para formar um composto saturado com a energia necessária para hidrogenar determinados alcenos. A hidrogenação do benzeno a cicloexano pode ser representada como:

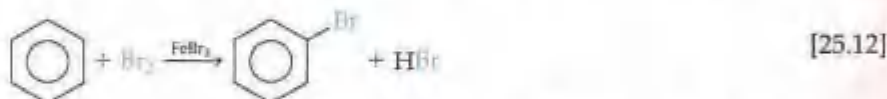
$$\text{benzeno} + 3H_2 \longrightarrow \text{cicloexano} \qquad \Delta H^\circ = -208\ \text{kJ/mol}$$

A variação de entalpia nessa reação é –208 kJ/mol. O calor de hidrogenação do alceno cíclico cicloexeno é –120 kJ/mol:

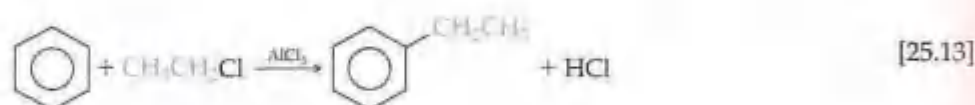
$$\text{cicloexeno} + H_2 \longrightarrow \text{cicloexano} \qquad \Delta H^\circ = -120\ \text{kJ/mol}$$

Analogamente, o calor liberado na hidrogenação do 1,4-cicloexadieno é –232 kJ/mol:

$$\text{1,4-ciclo hexadieno} + 2H_2 \longrightarrow \text{cicloexano} \qquad \Delta H^\circ = -232\ \text{kJ/mol}$$

A partir dessas duas últimas reações, verificamos que o calor de hidrogenação de cada ligação dupla é aproximadamente 116 kJ/mol para cada ligação. Existe o equivalente a três ligações duplas. Poderíamos esperar, com isso, que o calor de hidrogenação do benzeno fosse aproximadamente três vezes –116, ou –348 kJ/mol, se o benzeno se comportasse como se fosse o 'cicloexatrieno', isto é, se ele se comportasse como se tivesse três ligações duplas isoladas em um anel. Em vez disso, o calor liberado é 140 kJ menor que isso, indicando que o benzeno é mais estável do que se esperava para três ligações duplas. A diferença de 140 kJ/mol entre calor de hidrogenação 'esperado', –348 kJ/mol, e calor de hidrogenação observado, –208 kJ/mol, deve-se à estabilização dos elétrons π pela deslocalização nos orbitais π que se estendem ao redor do anel nesse composto aromático.

Principalmente o isômero *meta* é formado na reação de ácido nítrico com o nitrobenzeno.

A bromação do benzeno, realizada usando $FeBr_3$ como catalisador, é outra reação de substituição:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr \qquad [25.12]$$

Em uma reação similar, chamada de *reação Friedel–Crafts*, os grupos alquilas podem ser substituídos em um anel aromático pela reação de um haleto de alquila com um composto aromático na presença de $AlCl_3$ como catalisador:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl \qquad [25.13]$$

25.5 Grupos funcionais: alcoóis e éteres

A reatividade dos compostos orgânicos pode ser atribuída aos átomos em particular ou grupos de átomos nas moléculas. Um sítio de reatividade em uma molécula orgânica é chamado *grupo funcional* porque controla como a molécula se comporta ou funciona. (Seção 25.1) Como temos visto, a presença de ligações duplas C═C ou ligações triplas C≡C em um hidrocarboneto aumenta marcadamente sua reatividade. Além disso, cada um desses grupos funcionais sofre reações características. Cada tipo distinto de grupo funcional em geral sofre os mesmos tipos de reações em toda molécula, independentemente do tamanho e da complexidade da molécula. Assim, a química de uma molécula orgânica é largamente dominada pelos grupos funcionais que ela contém.

A Tabela 25.4 relaciona os grupos funcionais mais comuns e fornece exemplos de cada um. Observe que além das ligações duplas C═C ou ligações triplas C═C, existem também muitos grupos funcionais que contêm outros elementos que não apenas C e H. Muitos dos grupos funcionais contêm outros não-metais como O e N.

Podemos pensar nas moléculas orgânicas como sendo compostas de grupos funcionais ligados a um ou mais grupos alquil. Os grupos alquil, constituídos de ligações simples C—C e C—H, são as partes menos reativas das moléculas orgânicas. Ao descrever os aspectos gerais dos compostos orgânicos, os químicos geralmente usam a designação R para representar um grupo alquil: metil, etil, propil etc. Os alcanos, por exemplo, que não contêm grupos funcionais, são representados como R—H. Os alcoóis, que contêm O—H, ou grupo funcional álcool, são

representados como R — OH. Se dois ou mais grupos alquila diferentes estiverem presentes em uma molécula, os designaremos como R, R', R", e assim por diante. Nesta seção examinaremos a estrutura e as propriedades químicas de dois grupos funcionais, os alcoóis e os éteres. Na Seção 25.6, consideraremos alguns grupos funcionais adicionais que contêm ligações C = O.

TABELA 25.4 Grupos funcionais comuns em compostos orgânicos

Grupo funcional	Tipo de composto	Sufixo ou prefixo	Exemplo	Nome sistemático (nome comum)
$>C=C<$	Alceno	*eno*	$\overset{H}{\ }\!\!>C=C<\!\!\overset{H}{\ }$ (H, H / H, H)	Eteno (Etileno)
$-C\equiv C-$	Alcino	*-ino*	$H-C\equiv C-H$	Etino (Acetileno)
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$	Álcool	*-ol*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$	Metanol (Álcool metílico)
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	Éter	*éter*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$	Éter dimetílico
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{X}}:$ (X = halogêneo)	Haloalcano	*halo-*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\ddot{\underset{..}{Cl}}:$	Clorometano (Cloreto de metila)
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\vert}{\ddot{N}}-$	Amina	*-amina*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\underset{H}{\ddot{N}}-H$	Etilamina
$-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-H$	Aldeído	*-al*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-H$	Etanal (Acetaldeído)
$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	Cetona	*-ona*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$	Propanona (Acetona)
$-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$	Ácido carboxílico	*ácido -óico*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$	Ácido etanóico (Ácido acético)
$-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	Éster	*-oato*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$	Etanoato de metila (Acetato de metila)
$-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\underset{\vert}{\ddot{N}}-$	Amida	*-amida*	$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{:O:}{\overset{\Vert}{C}}-\underset{H}{\ddot{N}}-H$	Etanamida (Acetanamida)

Figura 25.14 Fórmulas estruturais de vários alcoóis importantes. Seus nomes comuns são dados em azul.

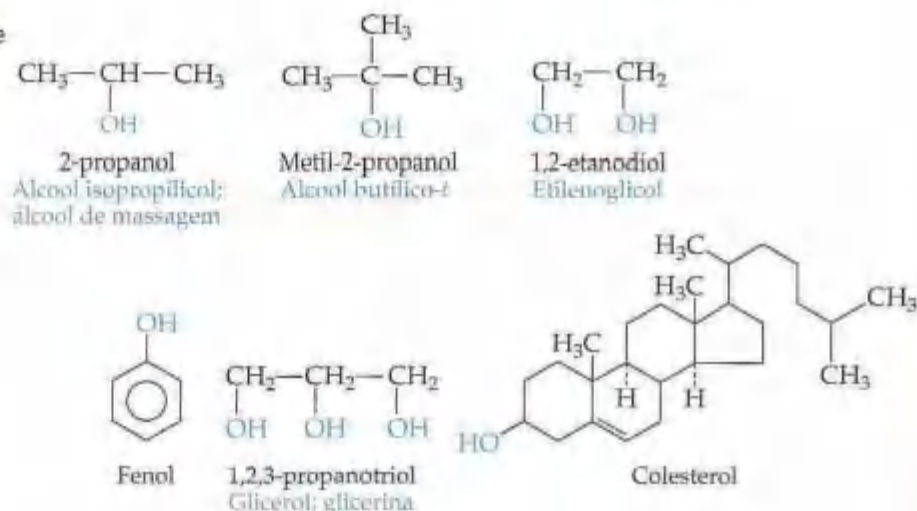
$CH_3-CH(OH)-CH_3$
2-propanol
Alcool isopropílicol; álcool de massagem

$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$
Metil-2-propanol
Alcool butílico-*t*

$CH_2(OH)-CH_2(OH)$
1,2-etanodiol
Etilenoglicol

Fenol

$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$
1,2,3-propanotriol
Glicerol; glicerina

Colesterol

Alcoóis (R — OH)

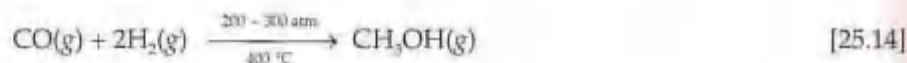
Os alcoóis são derivados de hidrocarbonetos nos quais um ou mais hidrogênios de um hidrocarboneto-pai foram substituídos por um grupo funcional *hidroxila* ou *álcool*, OH. A Figura 25.14 mostra as fórmulas estruturais e os nomes de vários alcoóis. Observe que o nome para um álcool termina em *-ol*. Os alcoóis mais simples são nomeados adicionando-se um *-l* ao nome do alcano correspondente — por exemplo, etano torna-se etano*l*. Quando necessário, a localização do grupo OH é designada por um prefixo numérico apropriado que indica o número do átomo de carbono que carrega o grupo OH, como mostrado nos exemplos na Figura 25.14.

Figura 25.15 Alguns produtos comerciais compostos inteira ou principalmente por alcoóis.

A ligação O — H é polar, logo os alcoóis são muito mais solúveis que os hidrocarbonetos em solventes polares como a água. O grupo funcional OH pode participar também na ligação de hidrogênio. Como resultado, os pontos de ebulição dos alcoóis são muito mais que dos seus alcanos-pai.

A Figura 25.15 mostra vários produtos comerciais familiares que consistem inteiramente ou em grande parte em alcoóis orgânicos. Vamos considerar como alguns dos mais importantes alcoóis são formados e usados.

O álcool mais simples, o metanol (álcool metílico), apresenta usos industriais importantes e é produzido em larga escala. O monóxido de carbono e o hidrogênio são aquecidos juntos sob pressão na presença de um catalisador de óxido metálico:

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[400\ ^\circ C]{200-300\ atm} CH_3OH(g) \quad [25.14]$$

Uma vez que o metanol tem octanagem muito alta como combustível automotivo, ele é usado como aditivo na gasolina e como combustível puro.

O etanol (álcool etílico, C_2H_5OH) é um produto da fermentação de carboidratos como o açúcar e o amido. Na ausência de ar, as células de levedo convertem os carboidratos em uma mistura de etanol e CO_2, como mostrado na Equação 25.15. No processo, o levedo obtém energia necessária para o crescimento:

$$C_6H_{12}O_6(aq) \xrightarrow{levedo} 2C_2H_5OH(aq) + 2CO_2(g) \quad [25.15]$$

Essa reação é realizada sob condições cuidadosamente controladas para produzir cerveja, vinho e outras bebidas nas quais o etanol é o ingrediente ativo.

Muitos alcoóis polidroxílicos (aqueles que contêm mais de um grupo OH) são conhecidos. O mais simples destes é o 1,2-etanodiol (etilenoglicol, $HOCH_2CH_2OH$). Essa substância é o principal ingrediente dos anticongelantes automotivos. Outro álcool polidroxílico comum é o 1,2,3-propanotriol (o glicerol, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$). Ele é um líquido viscoso que se dissolve rapidamente em água e é muito usado como amaciante de pele em preparações cosméticas. É usado também em alimentos e doces, para mantê-los úmidos.

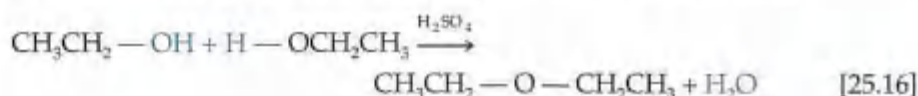
O fenol é o composto mais simples com um grupo OH ligado a um anel aromático. Um dos muitos mais efeitos notáveis do grupo aromático é a acidez enorme do grupo OH. O fenol é aproximadamente 1 milhão de vezes mais

ácido em água que um álcool não-aromático típico como o etanol. Ainda assim, ele não é um ácido muito forte (K_a = $1{,}3 \times 10^{-10}$). O fenol é usado industrialmente para fazer vários tipos de plásticos e corantes. Também é usado como anestésico tópico em muitos borrifadores para garganta inflamada.

O colesterol, mostrado na Figura 25.14, é um álcool bioquímico importante. O grupo OH forma somente um pequeno componente dessa molécula bem grande, de forma que o colesterol é apenas ligeiramente solúvel em água (0,26 g por 100 mL de H_2O). O colesterol é um componente normal de nossos corpos; entretanto, quando presente em quantidades excessivas, pode precipitar da solução. Ele precipita na vesícula biliar para formar protuberâncias chamadas *cálculos biliares*. Ele também pode precipitar contra as paredes das veias e artérias e, depois, contribuir para a alta pressão sangüínea e outros problemas cardiovasculares. A quantidade de colesterol em nosso sangue é determinada não apenas pelo teor de colesterol ingerido, mas também por nossa dieta como um todo. Existem evidências de que a entrada calórica excessiva leva o organismo a sintetizar colesterol em excesso.

Éteres (R — O — R′)

Os compostos nos quais dois grupos hidrocarbonetos estão ligados a um oxigênio são chamados éteres. Os éteres podem ser formados a partir de duas moléculas de álcool que liberam uma molécula de água. A reação é, assim, uma desidratação; ela é catalisada pelo ácido sulfúrico, que absorve a água para removê-la do sistema:

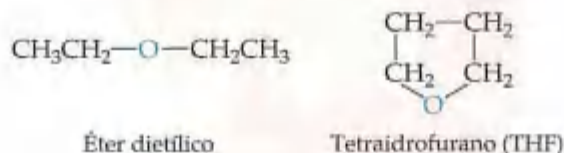
$$CH_3CH_2-OH + H-OCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2O \qquad [25.16]$$

Uma reação na qual a água é liberada a partir de duas substâncias é chamada *reação de condensação*. (Seções 12.2 e 22.8)

Os éteres são usados como solventes. Tanto o éter dietílico quanto o éter cíclico tetraidrofurano são solventes comuns para reações orgânicas:

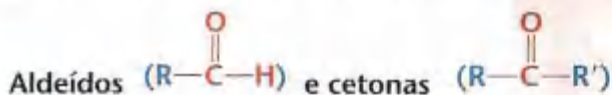
$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$

Éter dietílico

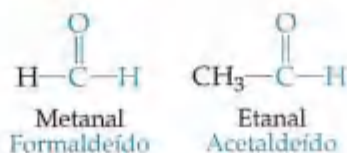
CH_2-CH_2 / CH_2 CH_2 / O (anel)

Tetraidrofurano (THF)

25.6 Compostos com um grupo carbonílico

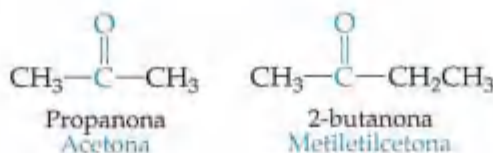
Vários dos grupos funcionais relacionados na Tabela 25.4 contêm uma ligação dupla C=O. Esse grupo, em particular, de átomos é chamado de grupo carbonílico. O grupo carbonílico, com os átomos ligados ao carbono do grupo carbonílico, define vários grupos funcionais importantes que consideramos nesta seção.

Aldeídos (R—C(=O)—H) e cetonas (R—C(=O)—R′)

Nos **aldeídos** o grupo carbonílico tem no mínimo um átomo de hidrogênio ligado, como nos seguintes exemplos:

$H-C(=O)-H$ — Metanal (Formaldeído)

$CH_3-C(=O)-H$ — Etanal (Acetaldeído)

Nas **cetonas** o grupo carbonílico ocorre no interior de uma cadeia de carbonos e está, em conseqüência, ladeado por átomos de carbono:

$CH_3-C(=O)-CH_3$ — Propanona (Acetona)

$CH_3-C(=O)-CH_2CH_3$ — 2-butanona (Metiletilcetona)

Os aldeídos e as cetonas podem ser preparados pela oxidação cuidadosamente controlada de alcoóis. É normalmente fácil oxidá-los. A oxidação completa resulta na formação de CO_2 e H_2O, como na queima do metanol:

$$CH_3OH(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

A oxidação parcial controlada para formar outras substâncias orgânicas, como aldeídos e cetonas, é realizada com a utilização de agentes oxidantes vigorosos, como ar, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Muitos compostos encontrados na natureza possuem um grupo funcional aldeído ou cetona. Os aromatizantes de baunilha e de canela são aldeídos naturais. A carvona e a cânfora fornecem os sabores característicos das folhas de hortelã e da semente de alcavaria.

As cetonas são menos reativas que os aldeídos e usadas extensivamente como solventes. A acetona, que entra em ebulição a 56 °C, é a cetona mais utilizada. O grupo funcional carbonil fornece polaridade ao solvente. A acetona é completamente miscível em água e ainda dissolve uma grande variedade de substâncias orgânicas. A 2-butanona ($CH_3COCH_2CH_3$), que entra em ebulição a 80 °C, é também usada industrialmente como solvente.

Ácidos carboxílicos $\left(R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH\right)$

Abordamos primeiro os ácidos carboxílicos na Seção 16.10. Os **ácidos carboxílicos** contêm o grupo funcional *carboxila*, geralmente escrito como COOH. Esses ácidos fracos estão bem distribuídos na natureza e são comumente usados em produtos de consumo (Figura 25.16(a)). São também importantes na fabricação de polímeros utilizados para fazer fibras, filmes e tintas. A Figura 25.17 mostra as fórmulas estruturais de vários ácidos carboxílicos. Observe que os ácidos oxálico e cítrico contêm dois e três grupos carboxílicos, respectivamente. Os nomes comuns de muitos ácidos carboxílicos são baseados em suas origens históricas. O ácido fórmico, por exemplo, foi anteriormente preparado pela extração a partir das formigas; seu nome é derivado da palavra latina *formica*, que significa 'formiga'.

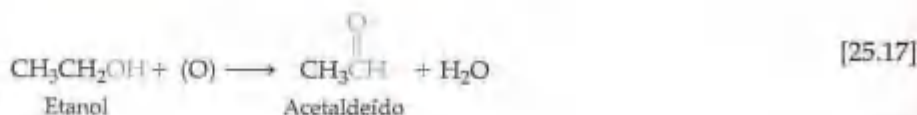
(a)

(b)

Figura 25.16 Os ácidos carboxílicos e ésteres são componentes de muitos produtos domésticos: (a) O espinafre e alguns materiais de limpeza contêm ácido oxálico; o vinagre contém ácido acético; a vitamina C é ácido ascórbico; as frutas cítricas contêm ácido cítrico; e a aspirina é ácido acetilsalicílico (também um éster). (b) Muitas loções para queimadura de sol contêm benzocaína (um éster); alguns removedores de esmaltes de unhas é acetato de etila; os óleos vegetais, linhas de poliéster e aspirina também são ésteres.

Os ácidos carboxílicos podem ser produzidos pela oxidação de alcoóis nos quais o grupo OH está ligado a um grupo CH_2, como etanol ou propanol. Sob condições apropriadas, o aldeído correspondente pode ser isolado como o primeiro produto de oxidação. Essas transformações são mostradas para o etanol nas equações a seguir, nas quais (O) representa um oxidante que pode fornecer átomos de oxigênio (como $K_2Cr_2O_7$):

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Acetaldeído}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H} + H_2O \qquad [25.17]$$

$$\underset{\text{Acetaldeído}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Ácido acético}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH} \qquad [25.18]$$

A oxidação do etanol pelo ar a ácido acético é responsável pelo azedamento dos vinhos, produzindo vinagre.

Ácido lático: $CH_3-CH(OH)-C(=O)-OH$

Ácido metanóico
Ácido fórmico: $H-C(=O)-OH$

Ácido cítrico: $HO-C(=O)-CH_2-C(OH)(C(=O)-OH)-CH_2-C(=O)-OH$

Ácido acetilsalicílico
Aspirina: $C_6H_4(-C(=O)-OH)(-O-C(=O)-CH_3)$

Ácido etanóico
Ácido acético: $CH_3-C(=O)-OH$

Ácido oxálico: $HO-C(=O)-C(=O)-OH$

Ácido fenilmetanóico
Ácido benzóico: $C_6H_5-C(=O)-OH$

Figura 25.17 Fórmulas estruturais de vários ácidos carboxílicos comuns. Os nomes regulamentados pela Iupac são dados para os ácidos monocarboxílicos, mas eles geralmente são chamados por seus nomes comuns.

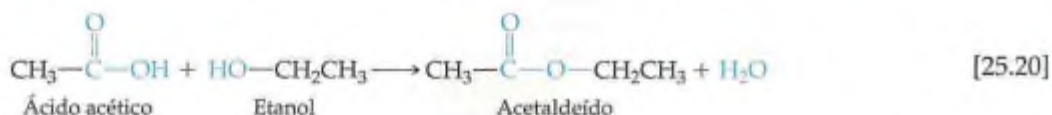
O ácido acético pode também ser produzido pela reação do metanol com o monóxido de carbono na presença de catalisador de ródio:

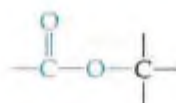
$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{catalisador}} CH_3-C(=O)-OH \qquad [25.19]$$

Essa reação envolve, de fato, a inserção de uma molécula de monóxido de carbono entre os grupos CH_3 e OH. Uma reação desse tipo é chamada *carbonilação*.

Ésteres $(R-C(=O)-O-R')$

Os ácidos carboxílicos podem sofrer reações de condensação com os alcoóis para formar **ésteres**:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3-C(=O)-OH} + \underset{\text{Etanol}}{HO-CH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Acetaldeído}}{CH_3-C(=O)-O-CH_2CH_3} + H_2O \qquad [25.20]$$

Os ésteres são compostos de forma que o átomo de H de um grupo carboxílico seja substituído por um do grupo hidrocarboneto:

$$-C(=O)-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

A Figura 25.16(b) mostra alguns ésteres comuns. Os ésteres são nomeados usando-se inicialmente o grupo do qual o ácido é derivado e depois o grupo do qual o álcool é derivado precedido da palavra 'de'.

Os ésteres geralmente têm cheiro agradável. Eles são quase sempre responsáveis pelos aromas agradáveis das frutas. O acetato de pentila ($CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), por exemplo, é responsável pelo cheiro de banana.

Quando os ésteres são tratados com ácido ou base em solução aquosa, são hidrolisados, isto é, a molécula é dividida em seus componentes de álcool e ácido:

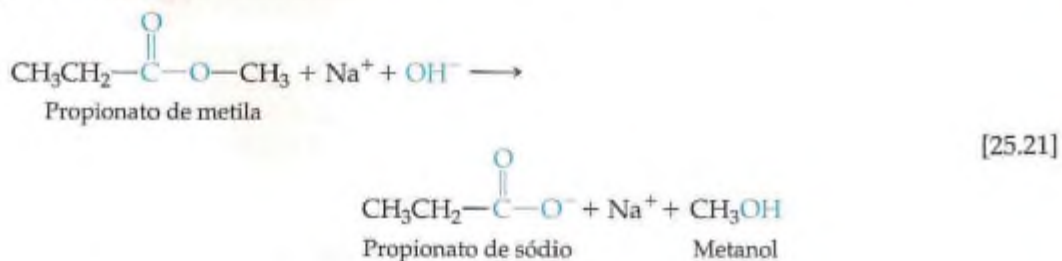
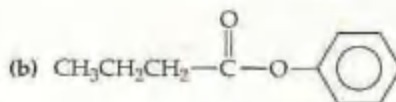
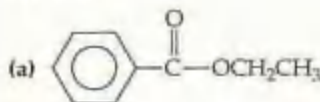
$$\underset{\text{Propionato de metila}}{CH_3CH_2-C(=O)-O-CH_3} + Na^+ + OH^- \longrightarrow \underset{\text{Propionato de sódio}}{CH_3CH_2-C(=O)-O^-} + Na^+ + \underset{\text{Metanol}}{CH_3OH} \qquad [25.21]$$

Nesse exemplo a hidrólise é realizada em meio básico. Os produtos da reação são sal de sódio do ácido carboxílico e álcool.

Figura 25.18 A saponificação de gorduras e óleos têm sido usada há muito tempo para fazer sabão. Essa gravura mostra uma etapa do processo de fabricação de sabão durante meados do século XIX.

A hidrólise de um éster na presença de uma base é chamada **saponificação**, termo que vem da palavra latina para sabão (*sapon*). Os ésteres naturais incluem gorduras e óleos. No processo de fabricação de sabão, gordura animal ou óleo vegetal estável é fervido com base forte, geralmente NaOH. O sabão resultante consiste em uma mistura de sais de sódio de ácidos carboxílicos de cadeia longa (chamados ácidos gordurosos), que se formam durante a reação de saponificação (Figura 25.18).

COMO FAZER 25.6

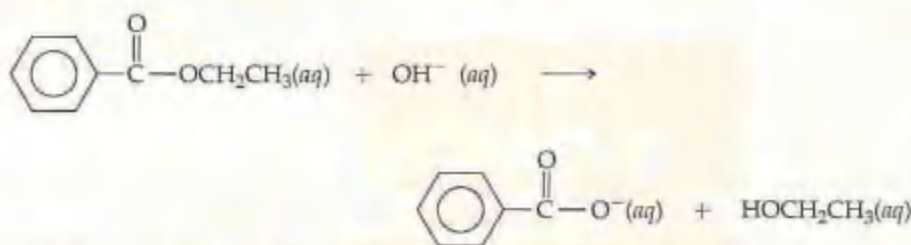
Em uma solução básica, os ésteres reagem com o íon hidróxido para formar sal do ácido carboxílico e álcool a partir do qual o éster é constituído. Dê o nome de cada um dos seguintes ésteres e indique os produtos de suas reações com base aquosa.

(a) $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3$ (b) $CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5$

Solução

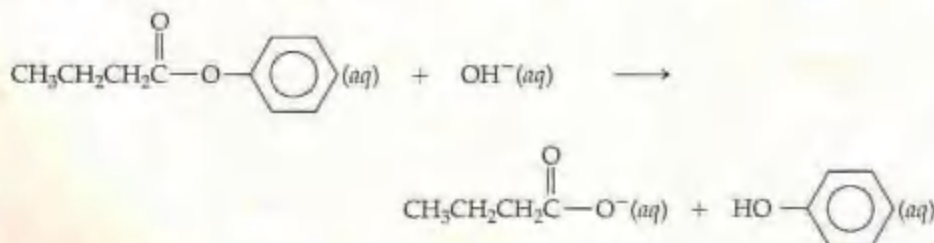
Análise: foram dados dois ésteres e pede-se nomeá-los e determinar os produtos formados quando sofrem hidrólise (rompe-se em um álcool e um íon carboxilato) em solução básica.

Planejamento: os ésteres são formados pela reação de condensação entre um álcool e um ácido carboxílico. Para dar nome a um éster devemos analisar sua estrutura e determinar as identidades do álcool e do ácido a partir dos quais ele é formado. Podemos identificar o álcool adicionando um OH ao grupo alquil ligado ao átomo de O do grupo carboxílico (COO). Podemos identificar o ácido pela adição de um grupo H ao átomo de O do grupo carboxílico. A primeira parte do nome de um éster indica a parte do ácido, e a segunda a parte do álcool. O nome obedece à maneira de os ésteres sofrerem hidrólise em base, reagindo com a base para formar um álcool e um ânion carboxilato.

Resolução: (a) Esse éster é derivado do etanol (CH_3CH_2OH) e do ácido benzóico (C_6H_5COOH). Seu nome conseqüentemente é benzoato de etila. A equação iônica líquida para a reação do benzoato de etila com o íon hidróxido dá-se como segue:

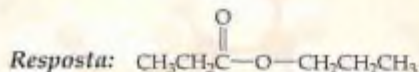
$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-(aq) + HOCH_2CH_3(aq)$$

Os produtos são o íon benzoato e o etanol.

(b) Esse éster é derivado do fenol (C_6H_5OH) e do ácido butírico ($CH_3CH_2CH_2COOH$). O resíduo a partir do fenol é chamado grupo fenil. O éster é, dessa forma, chamado butirato de fenila. A equação iônica líquida do butirato de fenila com o íon hidróxido é como segue:

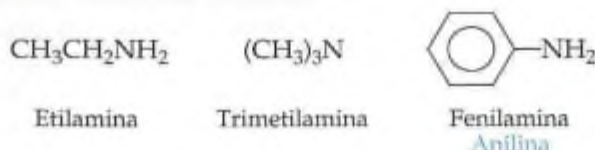
$$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-(aq) + HO-C_6H_5(aq)$$

Os produtos são o íon butirato e fenol.

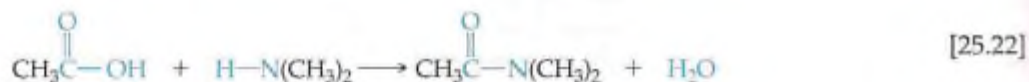
PRATIQUE

Escreva a fórmula para o éster formado pelo álcool propílico e pelo ácido propiônico.

Resposta: $CH_3CH_2C(=O){-}O{-}CH_2CH_2CH_3$

Aminas e amidas

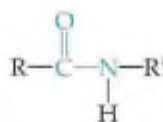
As *aminas* são bases orgânicas. (Seção 16.7) Elas têm a fórmula geral R_3N, onde R pode ser H ou um grupo hidrocarboneto, como nos seguintes exemplos:

$CH_3CH_2NH_2$	$(CH_3)_3N$	$C_6H_5{-}NH_2$
Etilamina	Trimetilamina	Fenilamina Anilina

As aminas que contêm um hidrogênio ligado ao nitrogênio podem sofrer reações de condensação com os ácidos carboxílicos para formar **amidas**:

$$CH_3C(=O){-}OH + H{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3C(=O){-}N(CH_3)_2 + H_2O \quad [25.22]$$

Podemos considerar o grupo funcional amida derivado de um ácido carboxílico com um grupo NR_2 substituindo OH do ácido, como nesses exemplos adicionais:

$CH_3C(=O){-}NH_2$	$C_6H_5{-}C(=O){-}NH_2$
Etanamida Acetamida	Fenilmetanamida Benzamida

A união de amida,

$$R{-}C(=O){-}N(H){-}R'$$

onde R e R' são grupos orgânicos, é o grupo-chave funcional nas estruturas das proteínas, como veremos na Seção 25.9.

25.7 Quiralidade em química orgânica

ANIMAÇÃO
Quiralidade

Uma molécula que possui uma imagem especular não-superponível é chamada **quiral** (do grego *cheir*, 'mão'). (Seção 24.4). *Os compostos contendo átomos de carbono com quatro grupos diferentes ligados são inerentemente quirais.* Um átomo de carbono com quatro grupos diferentes ligados é chamado *centro-quiral*. Por exemplo, a fórmula estrutural do 2-bromopentano é:

$$CH_3{-}CH(Br){-}CH_2CH_2CH_3$$

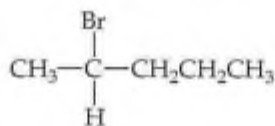
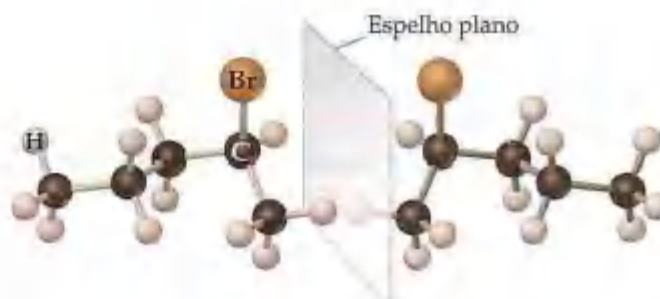
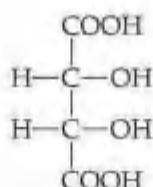



Figura 25.19 Duas formas enantioméricas do 2-bromopentano. Os isômeros de imagens especulares não são superponíveis.

Os quatro grupos ligados ao segundo carbono são diferentes, tornando-o centro-quiral. A Figura 25.19 ilustra as duas imagens especulares não-superponíveis dessa molécula. Se você imaginar tentar passar a molécula do lado esquerdo para o lado direito e virá-la de todas as maneiras possíveis, concluirá que ela não pode ser superposta à molécula do lado direito. Imagens especulares não-superponíveis são chamadas isômeros óticos ou *enantiômeros*. (Seção 24.4) Os químicos orgânicos usam os rótulos *R* e *S* para distinguir as duas formas. Não precisamos detalhar as regras para decidir sobre os rótulos.

Os enantiômeros, como as duas formas do 2-bromopentano mostradas na Figura 25.19, têm propriedades físicas idênticas, tais como pontos de fusão e ebulição, e propriedades químicas idênticas quando eles reagem com reagentes não-quirais. Apenas em um ambiente quiral eles exibem comportamentos diferentes. Uma das mais interessantes propriedades das substâncias quirais é que suas soluções podem girar o plano de luz polarizada, como explicado na Seção 24.4.

A quiralidade é muito comum em substâncias orgânicas. Entretanto, geralmente não é observada, porque, quando uma substância quiral é sintetizada em uma reação química normal, as espécies enantioméricas são formadas em quantidades precisamente iguais. A mistura resultante de isômeros é chamada mistura *racêmica*. Uma mistura racêmica de enantiômeros não roda o plano de luz polarizado porque as duas formas rodam a luz em extensões iguais para sentidos opostos. (Seção 24.4)

As substâncias naturais normalmente são encontradas apenas como um enantiômero. Um exemplo é o ácido tartárico, que tem fórmula estrutural:[1]

```
   COOH
    |
H—C—OH
    |
H—C—OH
    |
   COOH
```

Esse composto não tem um, mas dois centros quirais. Ambos os átomos de carbono mais internos estão ligados a quatro grupos diferentes. O ácido tartárico é encontrado na natureza como o ácido livre, como sal de cálcio ou potássio, em extratos de frutas, e especialmente como cristais depositados durante a fermentação do vinho. A forma natural é oticamente ativa em solução. O ácido tartárico é típico; muitas moléculas biologicamente importantes são quirais. Na Seção 25.9 examinaremos os aminoácidos, os quais (exceto a glicina) são quirais e encontrados na natureza apenas como um dos enantiômeros.

Muitos medicamentos importantes na medicina humana são substâncias quirais. Quando um medicamento é administrado como uma mistura racêmica, geralmente acontece de apenas um dos enantiômeros ter resultados benéficos. O outro fixa inerte ou aproximadamente inerte, podendo até ter efeito nocivo. Por essa razão, uma grande atenção tem sido dada nos anos recentes aos métodos para sintetizar o enantiômero desejado de medicamentos quirais. Sintetizar apenas um dos enantiômeros de uma substância quiral pode ser muito difícil e dispendioso, mas os benefícios valem o esforço. As vendas mundiais de medicamentos de enantiômero único somam mais de 125 bilhões de dólares por ano! Como exemplo, o analgésico não-esteróide ibuprofeno (comercializado sob os nomes registrados de Advil™, Motrin™ e Nuprin™) é uma molécula quiral vendida como mistura racêmica. Entretanto, uma preparação que consiste apenas em enantiômero ativo alivia a dor e reduz a inflamação muito mais rapidamente que a mistura racêmica. A aprovação para o mercado da versão de enantiômero único dessa droga, o

1 Louis Pasteur descobriu a quiralidade enquanto estudava amostras cristalinas de sais de ácido tartárico.

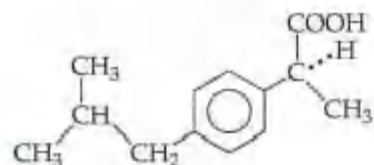



Figura 25.20 Fórmula estrutural e modelo molecular de preenchimento de espaço do *S*-ibuprofeno.

S-ibuprofeno (Figura 25.20), está em processo de obtenção no órgão norte-americano com a utilização médica pela Food and Drug Administration.

25.8 Introdução à bioquímica

Os vários tipos de grupos funcionais orgânicos abordados nas seções 25.5 e 25.6 geram vasta matriz de moléculas com reatividades químicas muito específicas. Em nenhum lugar essa especificidade é mais aparente que na *bioquímica* — a química dos organismos vivos.

Antes de abordarmos as moléculas bioquímicas, podemos fazer algumas observações gerais. Como veremos, muitas moléculas biologicamente importantes são bem grandes. A síntese dessas moléculas é um aspecto notável da bioquímica, que coloca grandes demandas aos sistemas químicos nos organismos vivos. Os organismos constroem biomoléculas a partir de substâncias menores e mais simples disponíveis na biosfera. A síntese de moléculas maiores requer energia porque a maioria das reações é endotérmica. A fonte fundamental dessa energia é o Sol. Os mamíferos e outros animais praticamente não têm capacidade para usar a energia solar diretamente; em vez disso, dependem da fotossíntese vegetal para suprir grande parte das necessidades energéticas. (Seção 24.2)

Além das grandes quantidades de energia necessárias, os organismos vivos são altamente organizados. A complexidade de todas as substâncias que constituem até o mais simples organismo unicelular e as relações entre os diversos processos químicos ocorridos são verdadeiramente impressionantes. Em termos termodinâmicos, os sistemas vivos possuem entropias muito menores que as das matérias-primas, a partir das quais eles são formados. Assim, a química dos sistemas vivos deve resistir continuamente à tendência no sentido de maior entropia, necessária pela segunda lei da termodinâmica. ("A química e a vida", Seção 19.2) A manutenção de alto grau de organização coloca exigências adicionais de energia nos organismos.

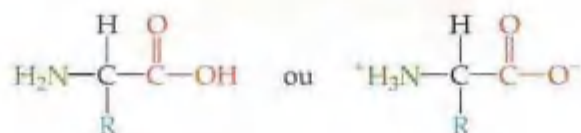
Temos mostrado algumas aplicações bioquímicas importantes das noções químicas fundamentais nos quadros "A química e a vida" que aparecem neste livro. O restante deste capítulo servirá apenas como breve introdução aos outros aspectos da bioquímica. Todavia, você observará a formação de alguns padrões. A ligação de hidrogênio (Seção 11.2), por exemplo, é crucial para a função de muitos sistemas bioquímicos, e a geometria das moléculas pode governar a importância e a atividade biológica delas. Muitas das grandes moléculas nos sistemas vivos são polímeros (Seção 12.2) de moléculas menores. Esses biopolímeros podem ser classificados em três categorias abrangentes: proteínas, polissacarídeos (carboidratos) e ácidos nucleicos. Abordaremos essas classes de biopolímeros nas seções 25.9, 25.10 e 25.11, respectivamente.

25.9 Proteínas

As proteínas são substâncias macromoleculares presentes em todas as células vivas. Aproximadamente 50% da massa seca de nosso corpo é proteína. As proteínas servem como principal componente estrutural dos tecidos animais; são parte fundamental da pele, das unhas, das cartilagens e dos músculos. Outras proteínas catalisam reações, transportam oxigênio, funcionam como hormônio para regular processos específicos do corpo e realizam outras tarefas. Quaisquer que sejam suas funções, todas as proteínas são quimicamente similares, sendo compostas das mesmas unidades fundamentais, chamadas aminoácidos.

Aminoácidos

As unidades fundamentais de todas as proteínas são os aminoácidos α, substâncias nas quais o grupo amino está localizado no átomo de carbono imediatamente adjacente ao grupo carboxílico. A fórmula geral para um aminoácido α é representada de duas maneiras:

$$H_2N-CH(R)-C(=O)-OH \quad \text{ou} \quad {}^{+}H_3N-CH(R)-C(=O)-O^{-}$$

A forma duplamente ionizada, chamada de zwitterion, geralmente predomina em valores de pH aproximadamente neutros. Essa forma resulta da transferência de um próton do grupo carboxílico para o grupo básico amina. ("A química e a vida", Seção 16.10)

Os aminoácidos diferem entre si na natureza dos grupos R. A Figura 25.21 mostra as fórmulas estruturais de vários dos 20 aminoácidos normalmente encontrados na maioria das proteínas. Nossos corpos podem sintetizar dez desses 20 em quantidades suficientes para nossas necessidades. Os outros dez devem ser ingeridos e são chamados *aminoácidos essenciais* porque são componentes necessários de nossa dieta.

O átomo de carbono α dos aminoácidos, que carrega tanto o grupo amônio quanto o grupo carboxilato, tem quatro grupos diferentes ligados a ele.[2] Os aminoácidos são, portanto, quirais. A Figura 25.22 mostra os dois enantiômeros do aminoácido alanina. Por razões históricas, as duas formas enantioméricas dos aminoácidos são normalmente distinguidas pelos rótulos *D*- (do latim *dexter*, 'direita') e *L*- (do latim *laevus*, 'esquerda'). Todos os aminoácidos normalmente encontrados nas proteínas são 'canhotos', isto é, todos têm configuração *L*- no centro de carbono (exceto a glicina, que não é quiral). Apenas aminoácidos com essa configuração no centro de carbono quiral formam proteínas nos organismos vivos.

Figura 25.21 Fórmulas estruturais condensadas para vários aminoácidos, com a abreviatura de três letras para cada ácido. Os ácidos são mostrados na forma zwitteriônica, na qual existem em água a um pH aproximadamente neutro.

$H-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Glicina (Gli ou Gly)

$CH_3-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Alanina (Ala)

$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Valina (Val)

$C_6H_5-CH_2-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Fenilalanina (Fen ou Phe)

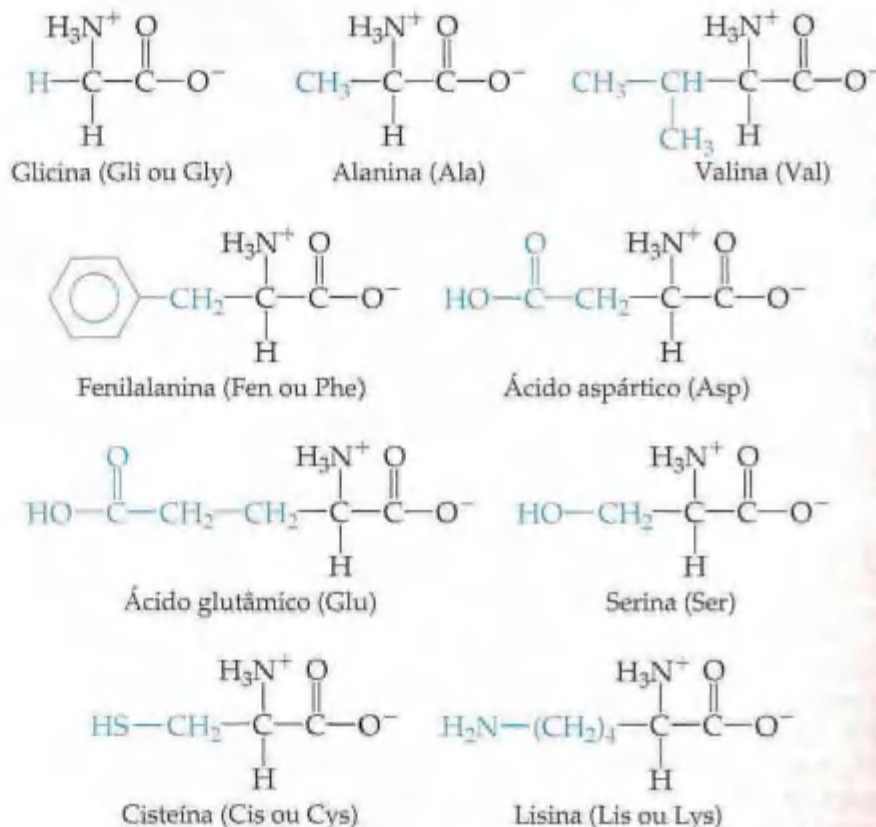
$HO-C(=O)-CH_2-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Ácido aspártico (Asp)

$HO-C(=O)-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Ácido glutâmico (Glu)

$HO-CH_2-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Serina (Ser)

$HS-CH_2-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Cisteína (Cis ou Cys)

$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_3^+)-C(=O)-O^-$ Lisina (Lis ou Lys)

---

2 A única exceção é a glicina, para a qual R=H. Para esse aminoácido, existem dois átomos de H no carbono α.

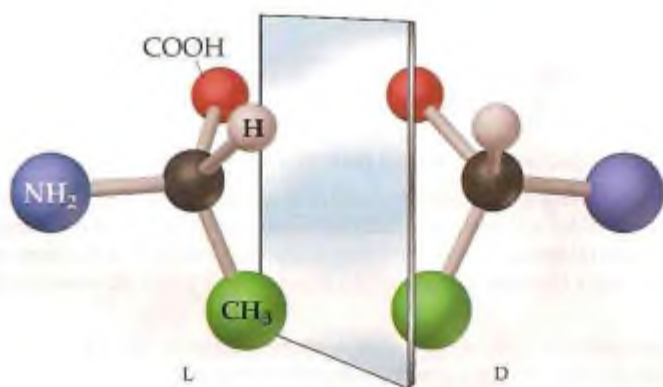
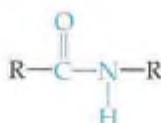



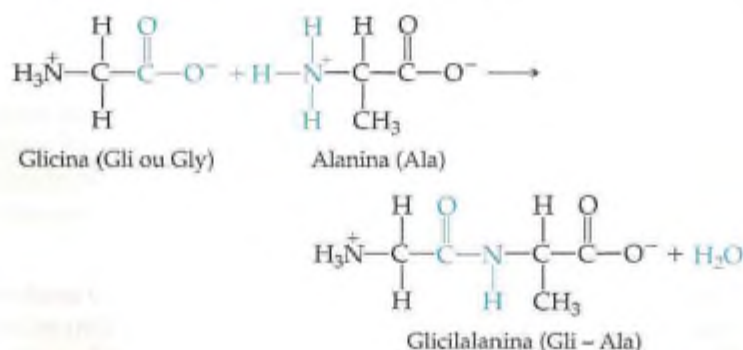
Figura 25.22 A alanina é quiral e, em decorrência disso, tem dois enantiômeros, os quais são imagens especulares não-superponíveis um do outro.

Polipeptídeos e proteínas

Os aminoácidos são unidos nas proteínas pelos grupos amida, um dos grupos funcionais apresentados na Seção 25.6:

$$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-R$$

Cada um desses grupos amida é chamado **ligação peptídica** quando for formado pelos aminoácidos. Uma ligação peptídica é formada por uma reação de condensação entre o grupo carboxílico de um aminoácido e o grupo amina de outro. A alanina e a glicina, por exemplo, podem reagir para formar o dipeptídeo glicilalanina:

$$\underset{\text{Glicina (Gli ou Gly)}}{H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^-} + \underset{\text{Alanina (Ala)}}{H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^-} \longrightarrow \quad [25.23]$$

$$\underset{\text{Glicilalanina (Gli – Ala)}}{H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^-} + H_2O$$

O aminoácido que fornece o grupo carboxílico para a formação de uma ligação peptídica é nomeado primeiro, com terminação *-il*; em seguida, o aminoácido que fornece o grupo amina é nomeado. Com base no código de três letras para os aminoácidos da Figura 25.22, a glicilalamina pode ser abreviada como Gli–Ala. Nessa notação, entende-se que o grupo amino que não reagiu está à esquerda e que o grupo carboxílico que não reagiu está à direita. O adoçante artificial *aspartame* (Figura 25.23) é o éster metílico do dipeptídeo do ácido aspártico e da fenilalamina:

$$H_2N-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH}{|}CH_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle C_6H_5}{|}CH_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$$

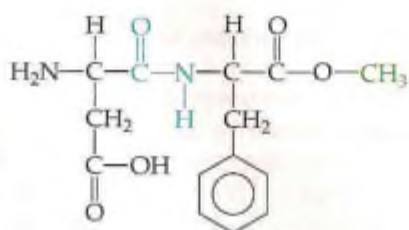



Figura 25.23 O adoçante artificial aspartame é o éster metílico de um dipeptídeo.

COMO FAZER 25.7

Desenhe a fórmula estrutural para o analilglicenilserina.

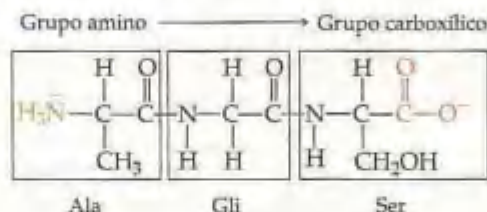
Solução

Análise: foi dado o nome de uma substância com ligações peptídicas e pede-se escrever sua fórmula estrutural.

Planejamento: o nome dessa substância sugere que três aminoácidos — alanina, glicina e serina — foram unidos, formando um *tripeptídeo*. Observe que a terminação *-il* foi adicionada a cada aminoácido, exceto para o último, a serina. Por convenção, o primeiro aminoácido nomeado (alanina, nesse caso) tem grupo amino livre, e o último (a serina), grupo carboxílico livre. Assim, podemos construir a fórmula estrutural do tripeptídio a partir de suas unidades fundamentais de aminoácidos (Figura 25.21).

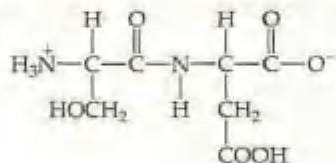
Resolução: inicialmente combinamos o grupo carboxílico da alanina com o grupo amino da glicina para formar uma ligação peptídica e, depois, o grupo carboxílico da glicina com o grupo amino da serina para formar outro grupo peptídico. Esse tripeptídeo resultante consiste em três 'unidades fundamentais' de ligações peptídicas:

Grupo amino ⟶ Grupo carboxílico

```
        H  O      H  O      H  O
        |  ‖      |  ‖      |  ‖
H3N — C — C — N — C — C — N — C — C — O⁻
        |         |  |      |  |
       CH3        H  H      H  CH2OH
     Ala          Gli           Ser
```

Podemos abreviar esse tripeptídeo como Ala–Gli–Ser.

PRATIQUE

Dê o nome do dipeptídeo que tem a seguinte estrutura e forneça sua abreviatura:

```
         H  O      H  O
         |  ‖      |  ‖
 H3N — C — C — N — C — C — O⁻
         |      |  |
      HOCH2     H  CH2
                   |
                   COOH
```

Resposta: ácido serilaspártico; Ser–Asp.

Os **polipeptídeos** são formados quando um grande número de aminoácidos é unido por ligações polipeptídicas. As proteínas são moléculas polipeptídicas lineares (isto é, não-ramificadas) com massa molecular variando de aproximadamente 6 mil a 50 milhões *u*. Uma vez que 20 aminoácidos diferentes são unidos nas proteínas e porque as proteínas consistem em centenas de aminoácidos, o número de arranjos possível nas proteínas é inicialmente ilimitado.

Estrutura da proteína

O arranjo, ou seqüência, dos aminoácidos ao longo de uma cadeia proteica é chamado **estrutura primária**. A estrutura primária fornece à proteína sua identidade única. Uma variação até mesmo em um aminoácido pode alterar as características bioquímicas da proteína. Por exemplo, a anemia falciforme é uma desordem genética resultante de uma única substituição em uma cadeia proteica na hemoglobina. A cadeia afetada contém 146 aminoácidos. A substituição de um único aminoácido com uma cadeia lateral de hidrocarboneto por um que tem um grupo funcional ácido na cadeia lateral altera as propriedades de solubilidade da hemoglobina, e o fluxo normal de sangue é impedido. ("A química e a vida", Seção 13.6)

As proteínas nos organismos vivos não são simplesmente cadeias longas, flexíveis, com formas aleatórias. Em vez disso, as cadeias formam espirais ou esticam-se de maneiras específicas. A **estrutura secundária** de uma proteína refere-se a como os segmentos da cadeia proteica estão orientados em um padrão regular.

Um dos arranjos de estrutura secundária mais importante e comum é o de **hélice-α**, proposta primeiro por Linus Pauling e R. B. Corey. O arranjo helicoidal é mostrado na forma esquemática na Figura 25.24. Imagine enrolar uma longa cadeia proteica de maneira helicoidal ao redor de um longo cilindro. A hélice é mantida na posição por interações de ligação de hidrogênio entre as ligações N—H e os oxigênios de grupos carboxílicos próximos. A incli-

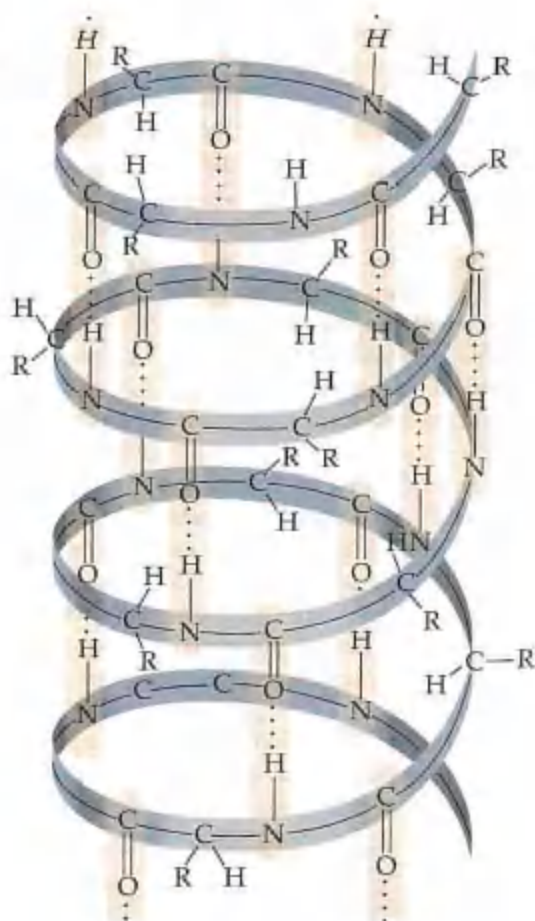
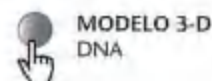



Figura 25.24 Uma estrutura em hélice α para uma proteína. O símbolo R representa qualquer uma das várias cadeias laterais mostradas na Figura 25.21.

nação da hélice e o diâmetro do cilindro devem ser de tal forma que (1) nenhum ângulo de ligação esteja tensionado e (2) os grupos funcionais N—H e C=O em lados adjacentes estejam em posições apropriadas para as ligações de hidrogênio. Um arranjo desse tipo é possível para alguns aminoácidos ao longo da cadeia, mas não para outros. As moléculas proteicas maiores têm um arranjo α helicoidal intercalado com seções nas quais a cadeia é uma espiral aleatória.

A química e a vida Origens da quiralidade nos sistemas vivos

A presença de uma 'tendência de ser canhoto ou destro' nas moléculas que constituem os sistemas vivos é um aspecto-chave da vida na Terra. A insistência da natureza em apenas uma forma quiral nas moléculas da vida é chamada *homoquiralidade*. Como surgiu a dominância dos *L*-aminoácidos? Por que as hélices naturais das proteínas e do DNA, que abordaremos na Seção 25.11, são todas hélices viradas para a direita? A homoquiralidade poderia ter surgido aleatoriamente durante a evolução ou porque ela foi 'semeada' de algum modo no início da vida. Uma teoria é de que a quiralidade foi introduzida anteriormente na história evolucionária da Terra, pela semeadura por aminoácidos quirais que caíram no planeta do espaço.

O exame do meteorito Murchison, que caiu na Terra, revelou a presença de aminoácidos. Para alguns dos ácidos, parece haver um excesso da forma *L*-. Uma teoria propõe que os aminoácidos quirais poderiam ter sido sintetizados no espaço interestelar pela ação da luz das estrelas polarizada circularmente.* Os astrônomos na Austrália observaram recentemente a polarização circular na luz infravermelho de uma região de nascimento intenso de estrela na galáxia Órion. Esses trabalhadores calcularam que um grau semelhante de polarização circular poderia estar presente na luz ultravioleta e visível a partir dessa fonte. A luz, que tem energia necessária para quebrar as ligações químicas, se polarizada circularmente, poderia dar origem a novas moléculas quirais com uma preferência para um enantiômero sobre o outro. Talvez a homoquiralidade que observamos na Terra hoje tenha surgido, por um processo de amplificação e refinamento no curso do desenvolvimento evolucionário, a partir de moléculas formadas no espaço interestelar quando o planeta era mais jovem.

* A luz polarizada circularmente é semelhante à luz polarizada no plano, como mostrado na Figura 24.22, exceto que o plano gira continuamente para a esquerda ou para a direita. Assim, de certo modo, a luz polarizada circularmente é quiral.

Figura 25.25 Estrutura gerada por computador de uma enzima mostrando a 'espinha dorsal' de carbono como uma fita. O substrato (mais ou menos ao centro da foto) é mostrado no sítio ativo.

A forma total de uma proteína, determinada pelos dobramentos, pelas torções e seções de estrutura α helicoidal em tubo, é chamada de **estrutura terciária**. A Figura 24.11 mostra a estrutura terciária da mioglobina, proteína com massa molecular de aproximadamente 18 mil *u* que contém um grupo heme. (Seção 24.2) Observe as seções helicoidais da proteína.

A mioglobina é uma *proteína globular*, que se dobra de forma compacta, aproximadamente esférica. As proteínas globulares geralmente são solúveis em água e móveis dentro das células. Elas têm funções não-estruturais, como combate a invasão de objetos estranhos, transporte e armazenamento de oxigênio e ação como catalisador. As *proteínas fibrosas* formam uma segunda classe de proteínas. Nessas substâncias as espirais longas se alinham de maneira mais ou menos paralela para formar fibras longas insolúveis em água. As proteínas fibrosas fornecem integridade estrutural e força a muitos tipos de tecidos e são os principais componentes dos músculos, tendões e cabelo.

A estrutura terciária de uma proteína é mantida por meio de muitas interações diferentes. Determinados dobramentos da cadeia proteica levam a um arranjo de energia mais baixa (mais estável) que outros padrões de dobramento. Por exemplo, uma proteína globular dissolvida em uma solução aquosa dobra-se de tal maneira que as partes de hidrocarbonetos apolares fiquem cobertas dentro da molécula, longe das moléculas polares de água. Entretanto, a maioria das cadeias laterais ácidas e básicas mais polares projeta-se para a solução onde ela possa interagir com as moléculas de água por interações íon–dipolo, dipolo–dipolo ou ligações de hidrogênio.

Uma das mais importantes classes de proteínas é a das *enzimas*, moléculas grandes de proteína que funcionam como catalisadores. (Seção 14.7) As enzimas normalmente catalisam apenas reações muito específicas. A estrutura terciária delas em geral determina que apenas determinadas moléculas de substrato podem interagir com o sítio ativo da enzima (Figura 25.25).

25.10 Carboidratos

Os carboidratos são uma importante classe de substâncias naturais encontrada tanto na matéria vegetal quanto na matéria animal. O nome **carboidrato** (hidrato de carbono) vem das fórmulas mínimas para a maioria das substâncias dessa classe, que podem ser escritas como $C_x(H_2O)_y$. Por exemplo, a **glicose**, o carboidrato mais abundante, tem fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, ou $C_6(H_2O)_6$. Os carboidratos não são na realidade hidratos de carbono; em vez disso, são aldeídos e cetonas polidroxílicos. A glicose, por exemplo, é um açúcar de aldeído com seis carbonos, enquanto a *frutose*, o açúcar muito presente nas frutas, é um açúcar de cetona de seis carbonos (Figura 25.26).

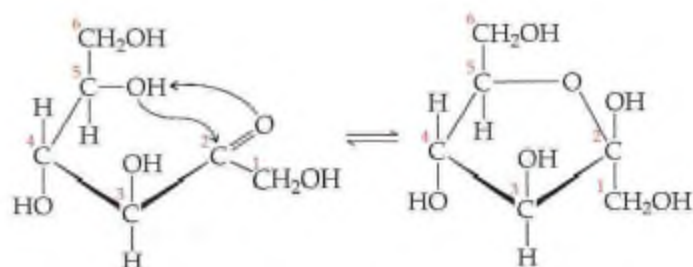
Glicose	Frutose
O	H
H—C¹	H—C¹—OH
H—C²—OH	C²=O
HO—C³—H	HO—C³—H
H—C⁴—OH	H—C⁴—OH
H—C⁵—OH	H—C⁵—OH
H—C⁶—OH	H—C⁶—OH
H	H

Figura 25.26 Estruturas lineares da glicose e da frutose.

A glicose, tendo grupos funcionais tanto de álcool quanto de aldeído, e tendo uma espinha dorsal razoavelmente longa e flexível, pode reagir com ela mesma para formar uma estrutura cíclica, como mostrado na Figura 25.27. Na realidade, apenas uma pequena porcentagem das moléculas de glicose está na forma de cadeia aberta em solução. Apesar de o anel ser sempre desenhado como se fosse plano, as moléculas de fato não são planas por causa dos ângulos tetraédricos de ligação ao redor dos átomos de C e O do anel.

A Figura 25.27 mostra que a estrutura cíclica da glicose pode ter duas orientações relativas. Na forma α, o grupo OH no carbono 1 e o grupo CH_2OH no carbono 5 apontam em sentidos opostos. Na forma β eles apontam no mesmo sentido. Apesar de a diferença entre as formas α e β parecer pequena, ela tem enormes conseqüências biológicas. Como veremos em breve, essa pequena variação na estrutura explica a vasta diferença nas propriedades entre a celulose e o amido.

A frutose pode 'ciclizar' para formar anéis de cinco ou seis membros. O anel de cinco membros forma-se quando o grupo OH no carbono 5 reage com o grupo carbonil no carbono 2:

[25.24]

O anel de seis membros resulta da reação entre o grupo OH no carbono 6 com o grupo carbonil no carbono 2.

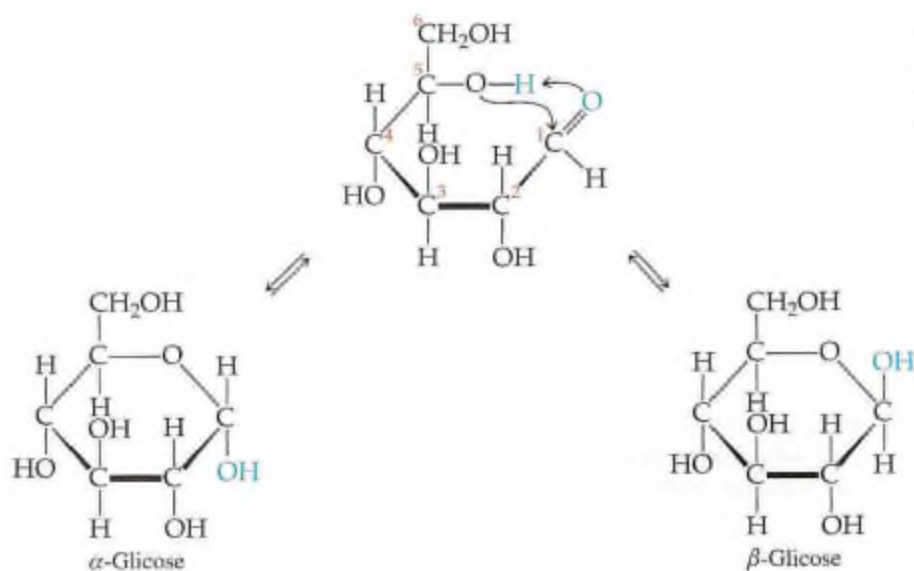



Figura 25.27 A glicose reage com ela mesma para formar duas estruturas cíclicas de seis membros, denominadas α e β.

α-Glicose

β-Glicose

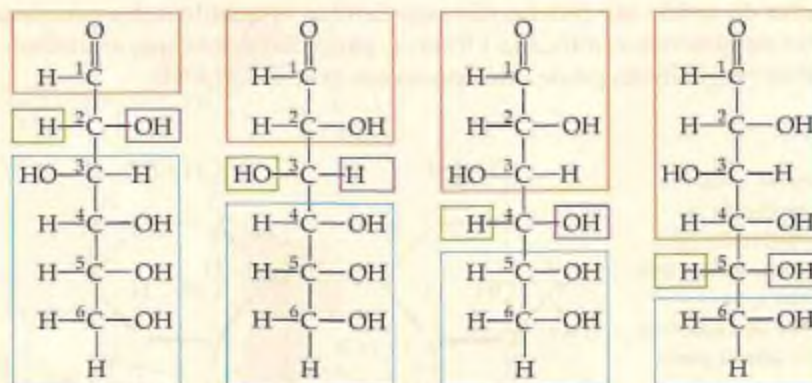
COMO FAZER 25.8

Quantos átomos de carbono quiral existem na forma de cadeia aberta da glicose (Figura 25.26)?

Solução

Análise: dada a estrutura da glicose, pede-se determinar o número de carbonos quirais na molécula.

Planejamento: um carbono quiral tem quatro grupos de átomos diferentes ligados a ele (Seção 25.7).

Resolução: os átomos de carbono numerados 2, 3, 4 e 5 têm, cada um, quatro grupos diferentes ligados a eles, como indicado aqui:

Os átomos de carbono 1 e 6 têm apenas três substituintes diferentes neles. Portanto, existem quatro átomos de carbono quirais na molécula de glicose.

PRATIQUE

Quantos átomos de carbono quiral existem na forma de cadeia aberta da frutose (Figura 25.26)?
Resposta: três.

Unidade de glicose Sacarose Unidade de frutose

Unidade de galactose Lactose Unidade de glicose

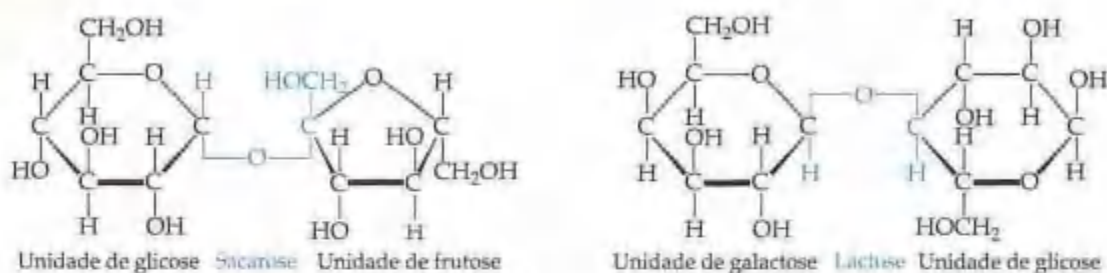



Figura 25.28 Estruturas de dois dissacarídeos, a sacarose (esquerda) e a lactose (direita).

Dissacarídeos

Tanto a glicose quanto a frutose são exemplos de **monossacarídeos**, açúcares simples que não podem ser quebrados em moléculas menores por hidrólise com ácidos aquosos. Duas unidades de monossacarídeos podem ser unidas por uma reação de condensação para formar um *dissacarídeo*. As estruturas de dois dissacarídeos comuns, a *sacarose* (açúcar refinado) e a *lactose* (açúcar do leite), são mostradas na Figura 25.28.

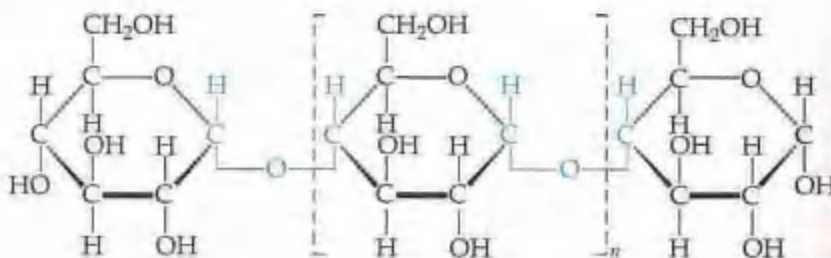
A palavra *açúcar* faz com que pensemos em doce. Todos os açúcares são doces, mas diferem no grau de doçura que percebemos quando os testamos. A sacarose é aproximadamente seis vezes mais doce que a lactose, ligeiramente mais doce que a glicose, mas tem apenas metade da doçura da frutose. Os dissacarídeos podem reagir com a água (hidrolisados) na presença de um catalisador ácido para formar os monossacarídeos. Quando a sacarose é hidrolisada, a mistura de glicose e frutose que se forma, chamada *açúcar invertido*,[3] é mais doce que o sabor da sacarose original. A calda doce presente nas frutas enlatas e nas guloseimas é, em grande parte, formada da hidrólise da sacarose adicionada.

Polissacarídeos

Os **polissacarídeos** são constituídos de muitas unidades de monossacarídeos unidos por um arranjo de ligações similar às mostradas para os dissacarídeos na Figura 25.28. Os polissacarídeos mais importantes são o amido, o glicogênio e a celulose, formados a partir de unidades de glicose repetitivas.

O **amido** não é uma substância pura. O termo refere-se a um grupo de polissacarídeos encontrado nos vegetais. Os amidos funcionam como o principal método de armazenar alimento em sementes e tubérculos vegetais. O milho, a batata, o trigo e o arroz, todos contêm quantidades substanciais de amido. Esses produtos vegetais funcionam como principais fontes de energia alimentar necessária para os humanos. As enzimas no sistema digestivo catalisam a hidrólise do amido em glicose.

Algumas moléculas de amido são cadeias não-ramificadas, enquanto outras são ramificadas. A Figura 25.29 ilustra uma estrutura de amido não-ramificada. Observe, particularmente, que as unidades de glicose estão na forma α (isto é, o átomo de oxigênio em ponte está oposto aos grupos CH_2OH).

Figura 25.29 Estrutura de uma molécula de amido. A molécula consiste em muitas unidades do tipo da incluída entre colchetes, unidas por ligações de forma α. (Isto é, as ligações C—O nas uniões de carbonos estão no lado oposto do anel a partir dos grupos CH_2OH.)

3 O termo *açúcar invertido* vem do fato de a rotação do plano de luz polarizada pela mistura glicose–frutose ser no sentido contrário, ou invertido, daquele da solução de sacarose.

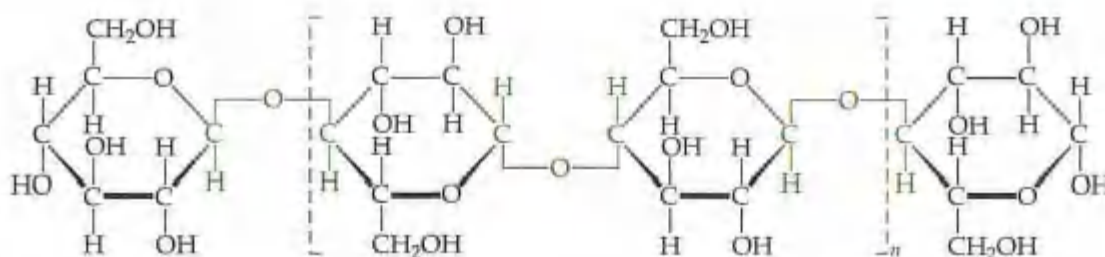



Figura 25.30 Estrutura da celulose. Como o amido, a celulose é um polímero. A unidade repetitiva é mostrada entre colchetes. A união na celulose é da forma β, diferente da do amido (Figura 25.29).

O **glicogênio** é uma substância semelhante ao amido sintetizada no corpo. As moléculas de glicogênio variam na massa molecular de aproximadamente 5 mil até mais de 5 milhões *u*. O glicogênio age como uma espécie de banco de energia no corpo. Ele está concentrado nos músculos e no fígado. Nos músculos ele funciona como fonte imediata de energia; no fígado serve como o local de armazenamento de glicose e ajuda a manter um nível de glicose constante no sangue.

A **celulose** forma a principal unidade estrutural dos vegetais. A madeira contém aproximadamente 50% de celulose; as fibras de algodão são quase inteiramente de celulose. A celulose consiste em uma cadeia não-ramificada de unidades de glicose, com massas moleculares médias maiores que 500 mil *u*. A estrutura da celulose é mostrada na Figura 25.30. À primeira vista ela parece muito similar à do amido. Entretanto, na celulose, as unidades de glicose estão na forma β (isto é, o átomo de oxigênio em ponte está do mesmo lado dos grupos CH_2OH).

A distinção entre o amido e a celulose torna-se mais clara quando examinamos suas estruturas em uma representação tridimensional, mais realística, como mostrado na Figura 25.31. As unidades de glicose individuais têm diferentes relações entre si nas duas estruturas. Por causa dessa diferença fundamental, as enzimas que hidrolisam rapidamente os amidos não hidrolisam a celulose. Assim, você poderia comer meio quilo de celulose e não obter absolutamente qualquer valor calórico dela. Mesmo que o calor de combustão por unidade de massa seja basicamente o mesmo tanto para a celulose quanto para o amido. Meio quilo de amido, em comparação, representaria ingestão calórica substancial. A diferença está no fato de que o amido é hidrolisado à glicose, eventualmente oxidada com liberação de energia. Entretanto, a celulose não é rapidamente hidrolisada por enzimas presentes no organismo, passando assim pelo sistema digestivo relativamente sem modificações. Muitas bactérias contêm enzimas, chamadas celulase, que hidrolisam a celulose. Essas bactérias estão presentes nos sistemas digestivos de animais de pasto, como gado, que usam a celulose como alimento.

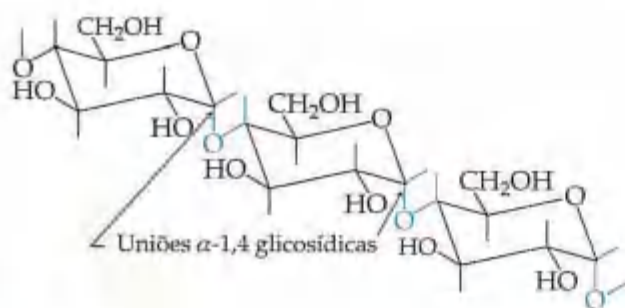
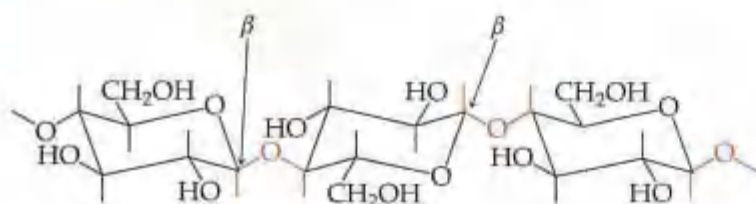
Uniões α-1,4 glicosídicas

(a)

(b)

Figura 25.31 Estruturas do amido (a) e da celulose (b). Essas representações mostram os arranjos geométricos das ligações ao redor de cada átomo de carbono. Os anéis de glicose são orientados de maneira diferente entre si nas duas estruturas.

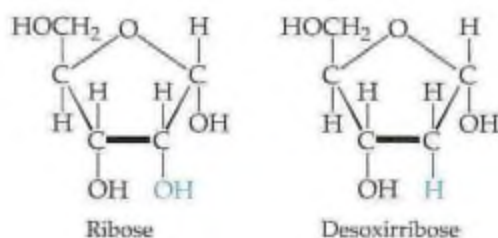
25.11 Ácidos nucleicos

Os **ácidos nucleicos** são uma classe de biopolímeros transportadores das informações genéticas do organismo. Os **ácidos desoxirribonucleicos (DNA)** são moléculas enormes (Figura 1.2 (c)) cujas massas moleculares podem variar de 6 a 16 milhões *u*. Os ácidos ribonucleicos (RNA) são moléculas menores, com massas moleculares na faixa de 20 mil a 40 mil *u*. Enquanto o DNA é encontrado basicamente nos núcleos das células, o RNA é encontrado na maioria das vezes fora do núcleo no *citoplasma*, o material não-nuclear incluído dentro da membrana celular. O DNA armazena a informação genética da célula e controla a produção de proteínas. O RNA carrega a informação armazenada pelo DNA para fora do núcleo da célula para dentro do citoplasma, onde a informação pode ser usada na síntese de proteína.

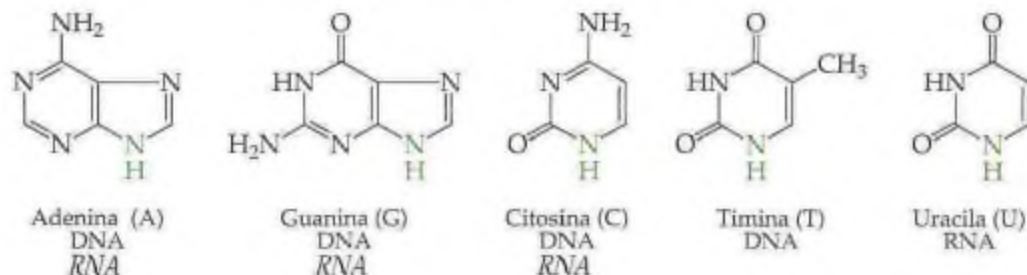
Os monômeros dos ácidos nucleicos, chamados nucleotídeos, são formados a partir das seguintes unidades:

1. Uma molécula de ácido fosfórico, H_3PO_4
2. Um açúcar de cinco carbonos
3. Uma base orgânica contendo nitrogênio

O componente de açúcar do RNA é a *ribose*, enquanto o de DNA é a *desoxirribose*.

Ribose Desoxirribose

A *desoxirribose* difere da ribose apenas por ter um átomo de oxigênio a menos no carbono 2.

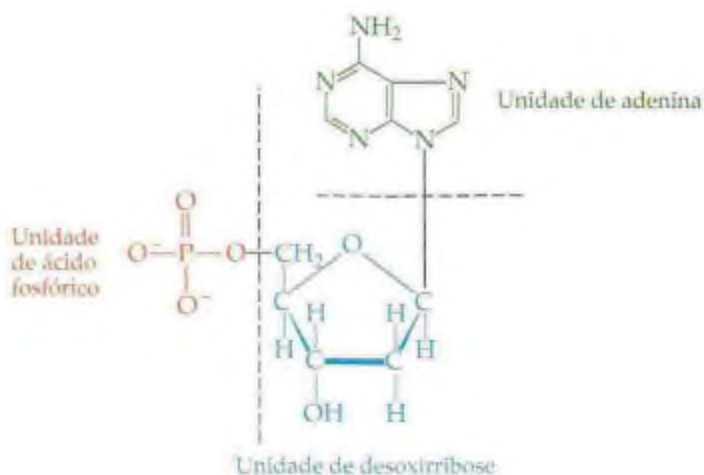
As seguintes bases de nitrogênio são encontradas no DNA e no RNA:

Adenina (A) DNA *RNA* Guanina (G) DNA *RNA* Citosina (C) DNA *RNA* Timina (T) DNA Uracila (U) RNA

A base está ligada a uma molécula de ribose ou desoxirribose por uma ligação ao átomo de nitrogênio colorido. Um exemplo de nucleotídeo no qual a base é a adenina e o açúcar é a desoxirribose é mostrado na Figura 25.32.

Unidade de adenina

Unidade de ácido fosfórico

Unidade de desoxirribose

Figura 25.32 Estrutura do ácido desoxiadenílico, nucleotídeo formado a partir do ácido fosfórico, da desoxirribose e de uma base orgânica, a adenina.

Os ácidos nucleicos são polinucleotídeos formados pelas reações de condensação entre um grupo OH da unidade de ácido fosfórico no nucleotídeo e um grupo OH do açúcar de outro nucleotídeo. A Figura 25.33 mostra uma parte da cadeia polimérica de uma molécula de DNA.

A molécula de DNA consiste em duas cadeias de ácido desoxirribonucleico ou fitas enroladas juntas na forma de uma **hélice dupla**, como mostrado na Figura 25.34. O desenho à esquerda (Figura 25.34(b)) foi simplificado para mostrar os aspectos fundamentais da estrutura. Os grupos açúcar e fosfato formam a espinha dorsal de cada fita. As bases (representadas pelas letras T, A, C e G) estão ligadas aos açúcares. As duas fitas são mantidas juntas pelas atrações entre as bases em uma fita e aquelas em outra fita. Essas atrações envolvem tanto interações de dispersões de London quanto ligações de hidrogênio. (Seção 11.2) Como mostrado na Figura 25.35, as estruturas da timina (T) e da adenina (A) as fazem pares perfeitos para ligação de hidrogênio. Analogamente, a citosina (C) e a guanina (G) formam pares ideais para ligações de hidrogênio. Na estrutura de dupla hélice, conseqüentemente, cada timina em uma fita está oposta a uma adenina em outra fita. Dessa forma, cada citosina está oposta a uma guanina. A estrutura de dupla hélice com bases complementares nas duas fitas é o segredo para o entendimento de como o DNA funciona.

As duas fitas de DNA desenrolam-se durante a divisão da célula, e novas fitas complementares são construídas nas fitas separadas (Figura 25.36). Esse processo resulta em duas estruturas de dupla hélice idênticas, cada uma contendo uma fita da estrutura original e uma fita recentemente sintetizada. Esse processo de replicação permite que a informação genética seja transmitida quando as células se dividem. A estrutura do DNA é, também, a chave para o entendimento da síntese de proteínas, da forma pela qual as viroses infectam as células e de muitos outros problemas de importância central para a biologia moderna. Entretanto, esses temas estão além do objetivo deste livro. Se você fizer disciplinas relacionadas à biologia ou à medicina, entretanto, terá grande número de informações sobre tais problemas.

Figura 25.33 Estrutura de um polinucleotídeo. Como o açúcar em cada nucleotídeo é a desoxirribose, esse polinucleotídeo é da forma encontrada no DNA.

Figura 25.34 (a) Modelo gerado por computador da hélice dupla de um DNA. Os átomos mais externos representam as cadeias de fósfato–açúcar que se enrolam por fora. Dentro das cadeias estão as bases. (b) Ilustração esquemática da hélice dupla mostrando as interações de ligações de hidrogênio entre os pares de bases complementares.

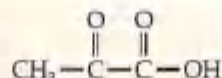
Açúcar Timina — Adenina Açúcar
Açúcar Citosina — Guanina Açúcar
T=A C≡G

Figura 25.35 Ligação de hidrogênio entre os pares de bases complementares. As ligações de hidrogênio mostradas aqui são responsáveis pela estrutura de fitas duplas helicoidais do DNA, como mostrado na Figura 25.34(b).

Figura 25.36 Representação esquemática da replicação do DNA. A fita dupla do DNA original desenrola-se parcialmente e novos nucleotídeos alinham-se em cada fita de maneira complementar. As ligações de hidrogênio ajudam a alinhar os novos nucleotídeos à cadeia de DNA original. Quando os novos nucleotídeos são unidos por reações de condensação, resultam em duas moléculas de DNA em hélice dupla idênticas.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

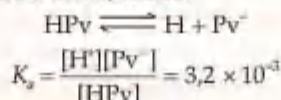
O ácido pirúvico tem a seguinte estrutura:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

Ele é formado no corpo a partir do metabolismo de carboidrato. No músculo ele é reduzido a ácido lático durante o esforço. A constante de dissociação ácida para o ácido pirúvico é $3{,}2 \times 10^{-3}$. **(a)** Por que o ácido pirúvico tem constante de dissociação ácida maior que a do ácido acético? **(b)** Você esperava que o ácido pirúvico existisse principalmente como ácido neutro ou como íons dissociados no tecido muscular, supondo pH de 7,4 e concentração de 2×10^{-4} mol/L? **(c)** O que você preveria para as propriedades de solubilidade do ácido pirúvico? Justifique sua resposta. **(d)** Qual é a hibridização de cada átomo de carbono no ácido pirúvico? **(e)** Supondo os átomos de H como agentes redutores, escreva uma equação química balanceada para a redução do ácido pirúvico a ácido lático (Figura 25.17). (Apesar de os átomos de H não existirem como tais em sistemas bioquímicos, os agentes redutores bioquímicos fornecem hidrogênio para tais reduções.)

Solução **(a)** A constante de ionização ácida para o ácido pirúvico deve ser um pouco maior que a constante para o ácido acético porque a função carbonila no átomo de carbono α exerce efeito retirador de elétrons no grupo carboxílico. No sistema C—O—H os elétrons são deslocados do hidrogênio, facilitando a perda do hidrogênio como um próton. (Seção 16.10)

(b) Para determinar a extensão de ionização, primeiro montamos o equilíbrio de ionização e a expressão da constante de equilíbrio. Usando HPv como símbolo para o ácido, temos:

$$HPv \rightleftharpoons H + Pv^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][Pv^-]}{[HPv]} = 3{,}2 \times 10^{-3}$$

Considere $[Pv^-] = x$. Então a concentração de ácido não-dissolvido é $2 \times 10^{-4} - x$. A concentração de H^+ é fixada a $4{,}0 \times 10^{-8}$ (o antilog do valor do pH). Substituindo, temos:

$$3{,}2 \times 10^{-3} = \frac{[4{,}0 \times 10^{-8}][x]}{[2 \times 10^{-4} - x]}$$

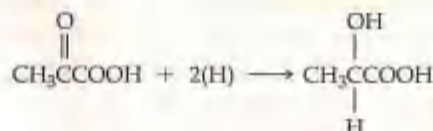
Calculando para x, obtemos $x[3{,}2 \times 10^{-3} + 4{,}0 \times 10^{-8}] = 6{,}4 \times 10^{-7}$.

O segundo termo nos colchetes é desprezível comparado ao primeiro, de forma que $x = [Pv^-] = 6{,}4 \times 10^{-7}/3{,}2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4}$ mol/L. Essa é a concentração inicial de ácido, o que significa que praticamente todo o ácido foi dissociado. Poderíamos esperar esse resultado porque o ácido está bastante diluído e a constante de dissociação ácida é razoavelmente alta.

(c) O ácido pirúvico deve ser bastante solúvel em água porque tem grupos funcionais polares e um pequeno componente de hidrocarboneto. Ele é miscível em água, etanol e éter dietílico.

(d) O carbono no grupo metil tem hibridização sp^3. O carbono contendo o grupo carbonil tem hibridização sp^2 por causa da ligação dupla com o oxigênio. De maneira semelhante, o carbono do grupo carboxílico está hibridizado sp^2.

(e) A equação química balanceada para essa reação é:

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}COOH + 2(H) \longrightarrow CH_3\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}COOH$$

Essencialmente, o grupo funcional cetônico foi reduzido a um álcool.

Estratégias na química E agora?

Se você está lendo este quadro, você chegou ao final do livro. Parabenizamos você pela tenacidade e dedicação que mostrou para chegar tão longe!

Como epílogo, oferecemos a estratégia de estudo final na forma de uma pergunta: o que você planeja fazer com o conhecimento de química obtido até aqui em seus estudos? Muitos de vocês farão outras disciplinas de química como parte das exigências do currículo. Para outros esta será a última disciplina formal em química. Independentemente da carreira que planejem seguir — se química, um dos campos da biomédica, engenharia, ou qualquer que seja — esperamos que este livro tenha aguçado sua apreciação respeito da química no mundo ao seu redor. Se prestar atenção, poderá encontrará química diariamente, desde rótulos de alimentos

e medicamentos até nas bombas de gasolina, equipamento de esporte e no noticiário.

Tentamos também lhe dar uma noção da natureza dinâmica da química. A química está constantemente mudando. Os pesquisadores químicos sintetizam novos compostos, desenvolvem novas reações, desvendam propriedades químicas que eram previamente desconhecidas, encontram novas aplicações para compostos conhecidos e aperfeiçoam as teorias. Você poderá participar da fascinante aventura da pesquisa química sendo parte de um programa de iniciação científica. Dadas todas as respostas que os químicos parecem ter, você poderá se surpreender com o grande número de perguntas que eles ainda encontram para fazer.

Finalmente, esperamos que você tenha gostado de usar este livro. Certamente nós gostamos de colocar muitas de nossas idéias sobre química no papel. Acreditamos realmente que ela seja a ciência central, que beneficia todos que aprendem sobre ela e a partir dela.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 25.1 Este capítulo introduz a química orgânica, que é o estudo dos compostos de carbono (normalmente os compostos contendo ligações carbono–carbono), e a **bioquímica**, que é o estudo da química dos organismos vivos. Temos encontrado muitos aspectos de química orgânica nos capítulos anteriores. O carbono forma quatro ligações em seus compostos estáveis. A ligação simples C — C e as ligações C — H tendem a ter baixa reatividade. As ligações que têm alta densidade eletrônica (como ligações múltiplas ou ligações com um átomo de alta eletronegatividade) tendem a ser os sítios de reatividade em um composto orgânico. Esses sítios de reatividade são chamados **grupos funcionais**.

Seção 25.2 Os tipos mais simples de compostos orgânicos são os hidrocarbonetos, constituídos apenas de carbono e hidrogênio. Existem quatro tipos principais de hidrocarbonetos: alcanos, alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos. Os **alcanos** são constituídos apenas de ligações simples C — C e C — H. Os **alcenos** contêm uma ou mais ligações duplas carbono–carbono. Os **alcinos** contêm uma ou mais ligações triplas carbono–carbono. Os **hidrocarbonetos aromáticos** contêm arranjos cíclicos de átomos de carbono ligados por meio tanto de ligações σ quanto de ligações π deslocalizadas. Os alcanos são hidrocarbonetos saturados; os outros são insaturados.

Seção 25.3 Os alcanos podem formar cadeias lineares, ramificadas e arranjos cíclicos. Os isômeros são substâncias que possuem a mesma fórmula molecular, mas diferem nos arranjos dos átomos. Em **isômeros estruturais** os arranjos de ligação dos átomos diferem. Aos diferentes isômeros são dados diferentes nomes sistemáticos. A nomenclatura de hidrocarbonetos é baseada na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono na estrutura. As localizações dos **grupos alquila**, que se ramificam da cadeia, são especificadas por numeração ao longo da cadeia de carbono. Os alcanos com estruturas cíclicas são chamados **cicloalcanos**. Os alcanos são relativamente não-reativos. Entretanto, eles sofrem combustão ao ar e sua principal utilização é como fonte de energia de calor produzida pela combustão.

Seção 25.4 Os nomes dos alcenos e alcinos têm base na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono que contém a ligação múltipla, e a localização da ligação múltipla é especificada por um prefixo numérico. Os alcenos não exibem apenas isomerismo estrutural, mas também isomerismo geométrico (*cis-trans*). Nos **isômeros geométricos** as ligações são as mesmas, mas as moléculas têm diferentes geometrias. O isomerismo geométrico é possível em alcenos porque a rotação ao redor da ligação dupla C ═ C é restrita.

Os alcenos e alcinos sofrem rapidamente **reações de adição** nas ligações múltiplas carbono–carbono. As adições de ácidos, como HBr, prosseguem por uma etapa determinante da velocidade na qual um próton é transferido para um dos átomos de carbono do alceno ou do alcino. As reações de adição são difíceis de ser realizadas com hidrocarbonetos aromáticos, mas as **reações de substituição** são mais facilmente realizadas na presença de catalisadores.

Seções 25.5 e 25.6 A química dos compostos orgânicos é dominada pela natureza de seus grupos funcionais. Os grupos funcionais que temos considerado são R, R′ e R″

R—O—H Álcool

R—C(═O)—H Aldeído

>C═C< Alceno

—C≡C— Alcino

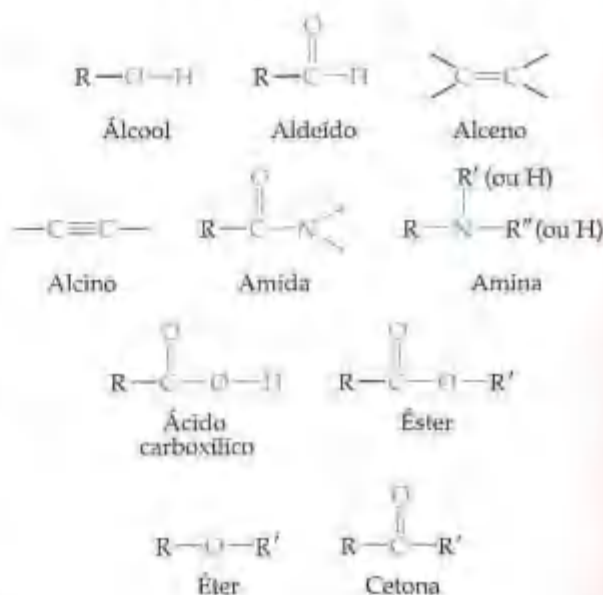
R—C(═O)—N< Amida

R—N(—R′ (ou H))—R″ (ou H) Amina

R—C(═O)—O—H Ácido carboxílico

R—C(═O)—O—R′ Éster

R—O—R′ Éter

R—C(═O)—R′ Cetona

que representam grupos de hidrocarbonetos — por exemplo, metil (CH_3) ou fenil (C_6H_5).

Os **alcoóis** são derivados de hidrocarbonetos contendo um ou mais grupos OH. Os **éteres** são formados por uma reação de condensação de duas moléculas de álcool. Vários grupos funcionais contêm o grupo **carbonil** (C═O), incluindo **aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres** e **amidas**. Os aldeídos e as cetonas podem ser produzidos pela oxidação de determinados alcoóis. A oxidação adicional de aldeídos produz ácidos carboxílicos. Os ácidos carboxílicos podem formar ésteres por uma reação de condensação com alcoóis, ou amidas por uma reação de condensação com aminas. Os ésteres sofrem hidrólise (**saponificação**) na presença de bases fortes.

Seção 25.7 As moléculas que possuem imagens especulares não-superponíveis são chamadas de **quirais**. As duas formas não-superponíveis de uma molécula quiral são chamadas *enantiômeros*. Nos compostos de carbono um centro quiral é criado quando todos os quatro grupos ligados ao átomo de carbono central são diferentes, como no bromobutano. Muitas das moléculas que se apresentam nos sistemas vivos, como os aminoácidos, são quirais e existem na natureza em apenas uma forma enantiomérica. Muitos medicamentos de importância na medicina humana são quirais, e os enantiômeros podem produzir muitos efeitos bioquímicos diferentes. Por essa razão, a síntese dos únicos isômeros eficazes de medicamentos quirais tem se tornado de alta prioridade.

Seções 25.8 e 25.9 Muitas moléculas essenciais para a vida são polímeros naturais grandes construídos a partir de moléculas pequenas chamadas monômeros. Três desses **biopolímeros** foram considerados neste capítulo: proteínas, polissacarídeos (carboidratos) e ácidos nucleicos.

As **proteínas** são polímeros de **aminoácidos**. Elas são os principais materiais estruturais nos sistemas animais. Todas as proteínas naturais são formadas a partir de 20 aminoácidos unidos por **ligações peptídicas**. Um **polipeptídeo** é um polímero formado pela união de muitos aminoácidos por ligações peptídicas.

Os aminoácidos são substâncias quirais. Geralmente, descobre-se que apenas um dos enantiômeros é biologicamente ativo. A estrutura proteica é determinada pela seqüência de aminoácidos na cadeia (sua **estrutura primária**), pela formação de espiral ou o pelo estiramento da cadeia (**estrutura secundária**) e pela forma como um todo da molécula completa (**estrutura terciária**). Um dos arranjos de estrutura secundária mais importantes é a **hélice alfa** (α).

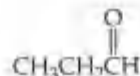
Seção 25.10 Os **carboidratos**, que são aldeídos e cetonas poliidroxílicos, são os principais constituintes estruturais dos vegetais e são as fontes de energia tanto para os vegetais quanto para os animais. A **glicose** é o mais comum **monossacarídeo** ou açúcar mais simples. Dois monossacarídeos podem ser unidos por meio de uma reação de condensação para formar o dissacarídeo. Os **polissacarídeos** são carboidratos complexos constituídos de muitas unidades de monossacarídeos unidas. Os três polissacarídeos mais importantes são o **amido** encontrado nos vegetais; o **glicogênio**, encontrado nos mamíferos; a **celulose**, também encontrada nos vegetais.

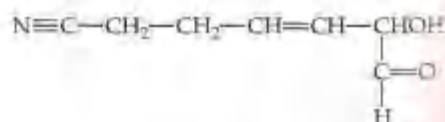
Seção 25.11 Os **ácidos nucleicos** são biopolímeros que carregam a informação genética necessária para a reprodução da célula; eles também determinam o desenvolvimento da célula por meio do controle da síntese de proteínas. As unidades fundamentais desses biopolímeros são os **nucleotídeos**. Existem dois tipos de ácidos nucleicos, os **ácidos ribonucleico (RNA)** e os **ácidos desoxirribonucleicos (DNA)**. Essas substâncias consistem em uma espinha dorsal polimérica de grupos fosfato e açúcar ribose ou desoxirribose alternados, com bases orgânicas ligadas às moléculas de açúcar. O polímero DNA é uma hélice de dupla fita (**hélice dupla**) mantida unida pelas ligações de hidrogênio entre bases orgânicas emparelhadas situadas transversalmente entre as duas fitas. A ligação de hidrogênio entre os pares de base específicos é o segredo para a replicação genética e para a síntese de proteínas.

Exercícios

Introdução aos compostos orgânicos; hidrocarbonetos

25.1 Determine os valores ideais para os ângulos de ligação ao redor de cada átomo de carbono na molécula de propanal. Indique a hibridização dos orbitais para cada carbono.

```
        O
        ‖
CH3CH2CH
```

25.2 Identifique o(s) átomo(s) de carbono na estrutura mostrada que tem(têm) cada uma das seguintes hibridizações: **(a)** sp^3; **(b)** sp; **(c)** sp^2.

```
N≡C—CH2—CH2—CH═CH—CHOH
                   |
                   C═O
                   |
                   H
```

25.3 Relacione cinco elementos comumente encontrados em compostos orgânicos. Quais deles são mais eletronegativos que o carbono?

25.4 Qual das seguintes ligações em um composto orgânico você esperava ser mais reativa? C—C, C—O, C—N, C—Cl. Justifique sua resposta.

25.5 (a) Qual é a diferença entre um alcano de cadeia linear e um alcano de cadeia ramificada? (b) Qual é a diferença entre um alcano e um grupo alquil? (c) Por que se diz que os alcanos são saturados?

25.6 Quais aspectos estruturais nos ajudam a identificar um composto como (a) alcano; (b) cicloalcano; (c) alceno; (d) alcino; (e) hidrocarboneto saturado; (f) hidrocarboneto aromático?

25.7 Dê a fórmula molecular de um hidrocarboneto contendo cinco átomos de carbono que é (a) alcano; (b) cicloalcano; (c) alceno; (d) alcino. Quais são hidrocarbonetos saturados e quais são hidrocarbonetos insaturados?

25.8 Dê a fórmula molecular de um alcano cíclico, um alceno cíclico, um alcano linear e um hidrocarboneto aromático que em cada caso contenha seis átomos de carbono. Quais são hidrocarbonetos saturados e quais são hidrocarbonetos insaturados?

25.9 Dê a fórmula geral para um dialceno, isto é, um hidrocarboneto de cadeia linear com duas ligações duplas ao longo da cadeia.

25.10 Dê a fórmula geral para um alceno cíclico, isto é, um hidrocarboneto cíclico que contém uma ligação dupla.

25.11 Desenhe todos os isômeros possíveis de C_5H_{10}. De o nome de cada composto.

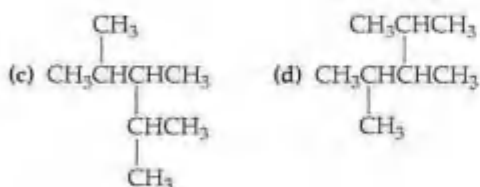
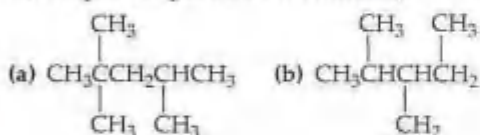
25.12 Escreva as fórmulas estruturais condensadas para tantos alcenos e alcinos quanto você possa pensar que tenham a fórmula molecular C_6H_{10}.

25.13 Todas as estruturas que seguem têm a mesma fórmula molecular, C_8H_{18}. Quais estruturas são a mesma molécula? (*Dica:* uma maneira de se fazer isso é determinar o nome químico para cada uma delas.)

(a)
CH_3
$CH_3CCH_2CHCH_3$
$CH_3 \quad CH_3$

(b)
$CH_3 \quad CH_3$
$CH_3CHCHCH_2$
CH_2
CH_3

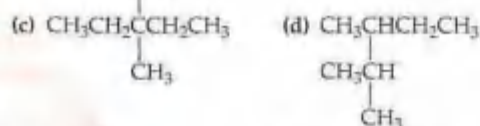
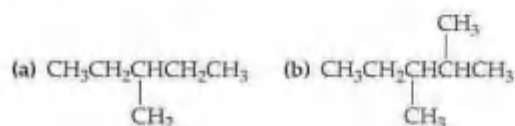
(c)
CH_3
$CH_3CHCHCH_3$
$CHCH_3$
CH_3

(d)
CH_3CHCH_3
$CH_3CHCHCH_3$
CH_3

25.14 Quais das estruturas que se seguem representam a mesma substância? (Veja a dica no "Como fazer 25.13.")

(a)
$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$
CH_2
CH_3

(b)
CH_3
$CH_3CH_2CHCHCH_3$
CH_3

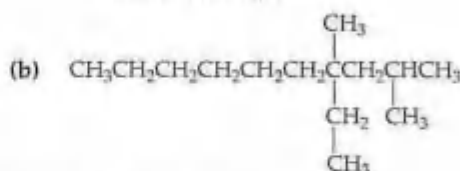
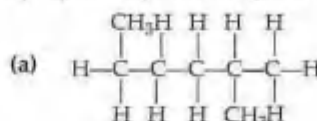
(c)
CH_3
$CH_3CH_2CCH_2CH_3$
CH_3

(d)
$CH_3CHCH_2CH_3$
CH_3CH
CH_3

25.15 Quais são os ângulos de ligação aproximados (a) ao redor do carbono em um alcano; (b) ao redor de um átomo de carbono com ligação dupla em um alceno; (c) ao redor de um átomo de carbono com ligação tripla em um alcino?

25.16 Quais são os orbitais híbridos característicos empregados pelo (a) carbono em um alcano; (b) carbono em uma ligação dupla em um alceno; (c) carbono no anel de benzeno; (d) carbono em uma ligação tripla em um alcino?

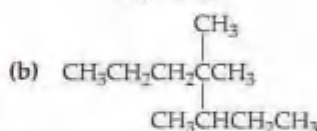
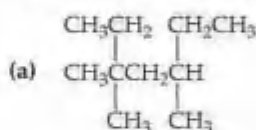
25.17 Desenhe a fórmula estrutural ou dê o nome, como apropriado, para os seguintes:

(a)
$CH_3H \quad H \quad H \quad H$
$H—C—C—C—C—C—H$
$H \quad H \quad H \quad CH_3H$

(b)
CH_3
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CCH_2CHCH_3$
$CH_2 \quad CH_3$
CH_3

(c) 3-metilexano
(d) 4-etil-2,2-dimetiloctano
(e) metilcicloexano

25.18 Desenhe a fórmula estrutural ou dê o nome, como apropriado, para os seguintes:

(a)
$CH_3CH_2 \quad CH_2CH_3$
CH_3CCH_2CH
$CH_3 \quad CH_3$

(b)
CH_3
$CH_3CH_2CH_2CCH_3$
$CH_3CHCH_2CH_3$

(c) 2,5-dimetilnonano
(d) 3-etil-4,4-dimetileptano
(e) 1-etil-4-metilcicloexano

25.19 Dê nome para os seguintes compostos:

(a)
CH_3CHCH_3
$CHCH_2CH_2CH_2CH_3$
CH_3

(b)
CH_3
$CH_3CH_2 \quad CH_2CHCH_2CH_3$
$C=C$
$H \quad H$

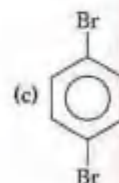
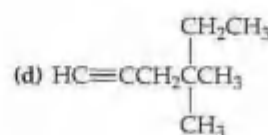
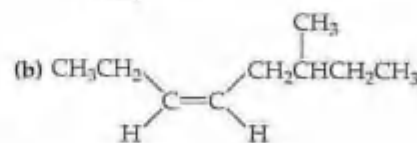
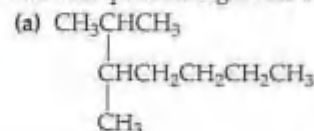
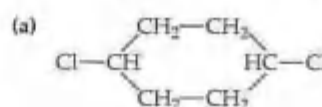
(c) Br (anel benzênico) Br

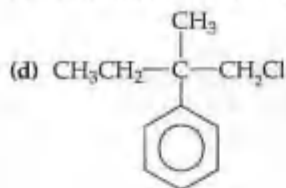
(d)
CH_2CH_3
$HC\equiv CCH_2CCH_3$
CH_3

(e) (ciclobutano)—CH_3

25.20 Dê nome para os seguintes compostos:

(a)
$CH_2—CH_2$
$Cl—CH \quad HC—Cl$
$CH_2—CH_2$

(b) $HC\equiv C—CH_2—Cl$

(c) *trans*-$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$

(d) $CH_3CH_2{-}C(CH_3)(C_6H_5){-}CH_2Cl$

(e) *cis*-$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$

25.21 Por que o isomerismo geométrico é possível para os alcenos, mas não é possível para os alcinos?

25.22 Usando o buteno como exemplo, distinga entre os isômeros estruturais e geométricos.

25.23 Indique se cada uma das seguintes moléculas é capaz de isomerismo geométrico (*cis-trans*). Para as que são capazes, desenhe a estrutura de cada isômero: **(a)** 1,1-dicloro-1-buteno; **(b)** 2,4-dicloro-2-buteno; **(c)** 1,4-diclorobenzeno; **(d)** 4,5-dimetil-2-pentino.

25.24 Desenhe todos os isômeros geométricos distintos do 2,4-hexadieno.

25.25 Qual é a octanagem de uma mistura de 35% de heptano e 65% de isooctano?

25.26 Descreva as duas maneiras pelas quais a octanagem de gasolina que consiste em alcanos pode ser aumentada.

Reações de hidrocarbonetos

25.27 **(a)** Qual é a diferença entre uma reação de substituição e uma reação de adição? Qual reação é normalmente observada com alcanos e qual é observada com hidrocarbonetos aromáticos? **(b)** Usando fórmulas estruturais condensadas, escreva a equação balanceada para a reação de adição do 2,3-dimetil-2-buteno com Br_2. **(c)** Escreva uma equação química balanceada para a reação de substituição de Cl_2 com o *p*-diclorobenzeno na presença de $FeCl_3$ como catalisador.

25.28 Usando as fórmulas estruturais condensadas, escreva uma equação química balanceada para cada uma das seguintes reações: **(a)** hidrogenação do cicloexeno; **(b)** adição de H_2O ao *trans*-2-penteno usando H_2SO_4 como catalisador (dois produtos); **(c)** reação do 2-cloropropano com benzeno na presença de $AlCl_3$.

25.29 **(a)** Quando o ciclopropano é tratado com HI, forma-se o 1-iodopropano. Um tipo de reação similar não ocorre com o ciclopentano ou com o cicloexano. Como você explica a reatividade do ciclopropano? **(b)** Sugira um método de preparação do etilbenzeno, começando com o benzeno e o etileno como os únicos reagentes orgânicos.

25.30 **(a)** Um teste para a presença de um alceno é adicionar pequena quantidade de bromo e verificar se ocorre o desaparecimento da cor marrom. Esse teste não funciona para detectar a presença de hidrocarbonetos aromáticos. Explique. **(b)** Escreva uma série de reações que levam ao *para*-bromoetilbenzeno, começando com o benzeno e usando outros reagentes como necessário. Quais produtos laterais isoméricos podem também ser formados?

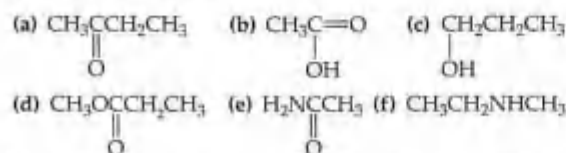
25.31 Descreva o intermediário que se imagina ser formado na adição de um haleto de hidrogênio a um alceno, usando o cicloexeno como o alceno em sua descrição.

25.32 A lei de velocidade para a adição de Br_2 a um alceno é de primeira ordem em Br_2 e de primeira ordem no alceno. Esse fato prova que o mecanismo da adição de Br_2 a um alceno ocorre da mesma maneira que para a adição de HBr? Justifique sua resposta.

25.33 O calor de combustão molar do ciclopropano gasoso é –2.089 kJ/mol; para o ciclopentano é –3.317 kJ/mol. Calcule o calor de combustão por grupo CH_2 nos dois casos e explique a diferença.

25.34 O calor de combustão do decaidronaftaleno, ($C_{10}H_{18}$), é –6.286 kJ/mol. O calor de combustão do naftaleno ($C_{10}H_8$) é –5.157 kJ/mol. (Em ambos os casos $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$ são produtos.) Usando esses dados e os dados do Apêndice C, calcule o calor de hidrogenação do naftaleno. Esse valor fornece alguma evidência para o caráter aromático do naftaleno?

Grupos funcionais e quiralidade

25.35 Identifique os grupos funcionais em cada um dos seguintes compostos:

(a) $CH_3C(=O)CH_2CH_3$ (b) $CH_3C(=O)OH$ (c) $CH_2(OH)CH_2CH_3$

(d) $CH_3OC(=O)CH_2CH_3$ (e) $H_2NC(=O)CH_3$ (f) $CH_3CH_2NHCH_3$

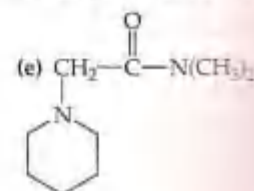
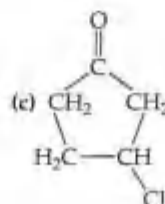
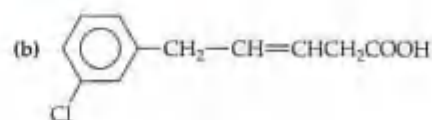
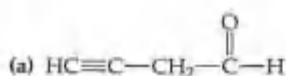
25.36 Identifique os grupos funcionais em cada um dos seguintes compostos:

(a) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}C(=O){-}H$

(b) $C_6H_4(Cl){-}CH_2{-}CH{=}CHCH_2COOH$ (Cl na posição *meta*)

(c) ciclopentanona com Cl: $C(=O)$, CH_2, CH_2, H_2C, $CH(Cl)$ no anel

(d) $CH_3CH{=}CHC(=O){-}OCH_2CH_3$

(e) $CH_2(NC_5H_{10}){-}C(=O){-}N(CH_3)_2$ (N do anel piperidina ligado ao CH_2)

25.37 Dê a fórmula estrutural para **(a)** um aldeído que é um isômero da acetona; **(b)** um éter que é um isômero do 1-propanol.

25.38 **(a)** Dê a fórmula mínima e a fórmula estrutural para um éter cíclico contendo quatro átomos de carbono no anel. **(b)** Escreva a fórmula estrutural para um éter cíclico que é um isômero estrutural do composto em sua resposta para o item (a).

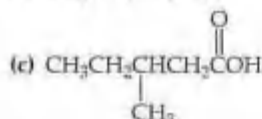
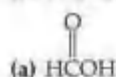
25.39 O nome dado pela Iupac para um ácido carboxílico é baseado no nome do hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono. A terminação *-óico* é adicionada, como no ácido etanóico, que é o nome Iupac para o ácido acético,

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

Dê o nome Iupac para cada um dos seguintes ácidos:

(a) $H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

(b) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

(c) $CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

25.40 Os aldeídos e as cetonas podem ser nomeados de maneira sistemática ao se contar o número de átomos de carbono (inclusive o carbono da carbonila) que eles contêm. O nome do aldeído ou cetona é baseado no hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono. A terminação *-al*, para aldeído, ou *-ona*, para cetona, é adicionada como apropriado. Desenhe as fórmulas estruturais para os seguintes aldeídos ou cetonas: **(a)** propanal; **(b)** 2-pentanona; **(c)** 3-metil-2-butanona; **(d)** 2-metilbutanal.

25.41 Desenhe a estrutura condensada dos compostos formados pelas reações de condensação entre **(a)** o ácido benzóico e o etanol; **(b)** o ácido etanóico e a metilamina; **(c)** o ácido acético e o fenol. Dê o nome do composto em cada caso.

25.42 Desenhe as estruturas condensadas dos ésteres formados a partir **(a)** do ácido butanóico e do metanol; **(b)** do ácido benzóico e do 2-propanal. Dê o nome do composto em cada caso.

25.43 Escreva uma equação química balanceada usando as fórmulas estruturais condensadas para a saponificação (hidrólise básica) de **(a)** propionato de metila; **(b)** acetato de fenila.

25.44 Escreva uma equação química balanceada usando as fórmulas estruturais condensadas para **(a)** a formação do acetato de propila a partir do ácido e do álcool apropriados; **(b)** a saponificação (hidrólise básica) do benzoato de metila.

25.45 Escreva a fórmula estrutural condensada para cada um dos seguintes compostos: **(a)** 2-butanol; **(b)** 1,2-etanodiol; **(c)** formato de metila; **(d)** dietilcetona **(e)** éter dietílico.

25.46 Escreva a fórmula estrutural condensada para cada um dos seguintes compostos: **(a)** 3,3-diclorobutiraldeído; **(b)** metil fenil cetona; **(c)** ácido *para*-bromobenzóico; **(d)** éter metil-*trans*-2-butenílico; **(e)** *N,N*-dimetilbenzamida.

25.47 **(a)** Desenhe a estrutura para o 2-bromo-2-cloro-3-metilpentano, e indique quaisquer carbonos quirais na molécula. **(b)** O 3-cloro-3-metilexano tem isômeros óticos? Por que sim ou por que não?

25.48 **(a)** Identifique os compostos no Exercício 25.18 que têm átomos de carbono quirais. **(b)** Algum dos compostos no Exercício 25.20 tem isômeros óticos?

Proteínas

25.49 **(a)** O que é um aminoácido α? **(b)** Como os aminoácidos reagem para formar proteínas?

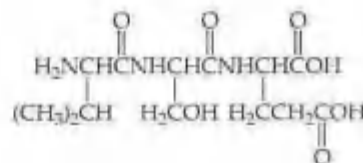
25.50 Quais propriedades das cadeias laterais (grupos R) dos aminoácidos afetam o comportamento deles? Dê exemplos para ilustrar sua resposta.

25.51 Desenhe dois dipeptídeos possíveis formados pelas reações de condensação entre a glicina e a valina.

25.52 Escreva uma equação química para a formação de alanilserina a partir de seus aminoácidos constituintes.

25.53 **(a)** Desenhe a estrutura condensada do tripeptídio Ala – Glu – Lis. **(b)** Quantos tripeptídios diferentes podem ser formados a partir dos aminoácidos serina e fenilalanina? Dê as abreviaturas para cada um desses tripeptídeos, usando os códigos de três letras dos aminoácidos.

25.54 **(a)** Quais aminoácidos seriam obtidos por meio da hidrólise do seguinte tripeptídeo?

$$H_2N\underset{(CH_3)_2CH}{\underset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\underset{H_2COH}{\underset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\underset{H_2CCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}OH}{\underset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

(b) Quantos tripeptídeos diferentes podem ser formados a partir dos aminoácidos glicina, serina e ácido glutâmico? Dê a abreviatura para cada um desses tripeptídeos usando os códigos de três letras para os aminoácideos.

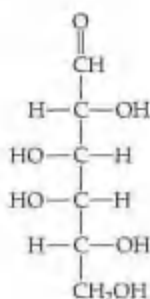
25.55 Descreva as estruturas primária, secundária e terciária de proteínas.

25.56 Descreva o papel da ligação de hidrogênio na determinação da estrutura de hélice α de uma proteína.

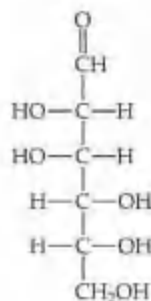
Carboidratos

25.57 Com suas próprias palavras, defina os seguintes termos: **(a)** carboidrato; **(b)** monossacarídeo; **(c)** dissacarídeo.

25.58 Qual é a diferença entre a glicose α e a glicose β? Mostre a condensação das duas moléculas de glicose para formar um dissacarídeo com uma ligação α e um com uma ligação β.

25.59 A fórmula estrutural para a forma linear da galactose é como segue:

```
        O
        ‖
        CH
        |
    H—C—OH
        |
   HO—C—H
        |
   HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
       CH₂OH
```

(a) Quantos carbonos quirais estão presentes na molécula? **(b)** Desenhe a estrutura da forma de anel de seis membros deste açúcar.

25.60 A fórmula estrutural para a forma linear da *D*-manose é como segue:

```
        O
        ‖
        CH
        |
   HO—C—H
        |
   HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
    H—C—OH
        |
       CH₂OH
```

(a) Quantos carbonos quirais estão presentes na molécula? **(b)** Desenhe a estrutura da forma de anel de seis membros deste açúcar.

25.61 Qual é a fórmula mínima do glicogênio? Qual é a unidade que forma a base do polímero glicogênio? Que forma de ligação une essas unidades monoméricas?

25.62 Qual é a fórmula mínima da celulose? Qual é a unidade que forma a base do polímero celulose? Que forma de ligação une essas unidades monoméricas?

Ácidos nucleicos

25.63 Descreva um nucleotídeo. Desenhe a fórmula estrutural para o monofosfato de desoxicitidina, semelhante ao ácido desoxiadenílico, no qual a citosina é a base orgânica.

25.64 Um nucleotídeo consiste em uma base orgânica do tipo mostrado na Seção 25.11, ligado à ribose ou à desoxirribose. Desenhe a estrutura da desoxiguanosina formada a partir da guanina e da desoxirribose.

25.65 Escreva uma equação química balanceada usando as fórmulas condensadas para a reação de condensação entre um mol de desoxirribose e um mol de ácido fosfórico duplamente ionizado, HPO_4^{2-}.

25.66 Um nucleotídeo sofre hidrólise sob condições neutras para produzir 1 mol de $H_2PO_4^-$ e um produto orgânico. O mesmo material de partida sofre hidrólise sob condições ácidas para produzir a timidina e o monofosfato de ribose. Desenhe a estrutura da substância desconhecida.

25.67 Quando amostras de DNA em fitas duplas são analisadas, a quantidade de adenina presente é igual à quantidade de timina. Analogamente, a quantidade de guanina é igual à quantidade de citosina. Explique o significado dessas observações.

25.68 Imagine uma única fita de DNA contendo uma seção com a seguinte seqüência de bases: A, C, T, C, G, A. Qual é a seqüência de bases da fita complementar?

Exercícios adicionais

25.69 Desenhe as fórmulas estruturais condensadas para as moléculas com a fórmula C_3H_4O.

25.70 Quantos isômeros estruturais existem para uma cadeia carbônica de cinco membros com uma ligação dupla? E para uma cadeia carbônica de seis membros com duas ligações duplas?

25.71 Não existem compostos cíclicos estáveis conhecidos com anéis de sete ou menos membros que tenham ligação de alcino no anel. Qual o porquê disso? Um anel com um número maior de átomos de carbono poderia acomodar uma ligação de alcino? Explique como você usaria modelos moleculares de bola e palito para tentar responder a essa questão.

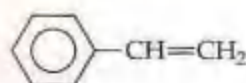
25.72 Desenhe as fórmulas estruturais condensada e de Lewis combinadas para os isômeros *cis* e *trans* do 2-penteno. O ciclopenteno pode exibir isomerismo *cis-trans*? Justifique sua resposta.

25.73 Por que os alcenos, mas não os alcanos e alcinos, exibem isomerismos *cis-trans*?

25.74 Explique por que o *trans*-1,2-dicloroeteno não tem momento de dipolo, enquanto o *cis*-1,2-dicloroeteno tem.

25.75 Escreva as fórmulas estruturais para tantos alcoóis quantos você acha que tenha a fórmula mínima C_3H_6O.

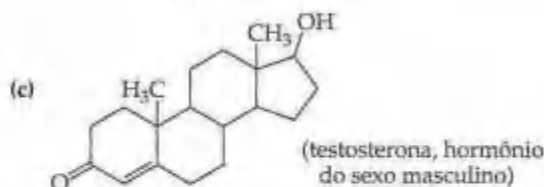
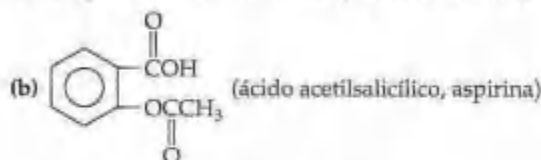
25.76 Quantas moléculas de HBr você esperava que reagissem rapidamente com cada molécula de estireno?

$C_6H_5-CH{=}CH_2$

[25.77] O dinitrometano, $(NO_2)_2CH_2$, é uma substância perigosamente reativa que se decompõe rapidamente com aquecimento. Por outro lado, o diclorometano é relativamente não-reativo. Por que o composto nitro é tão reativo comparado com o composto cloro? (*Dica:* considere os números de oxidação dos átomos envolvidos e os possíveis produtos da decomposição.)

25.78 Identifique os grupos funcionais das seguintes moléculas:

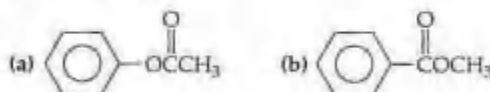
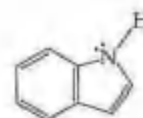
(a) $CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$ (um anestésico)

(b) $C_6H_4(COOH)(OCOCH_3)$ (ácido acetilsalicílico, aspirina)

(c) (testosterona, hormônio do sexo masculino)

25.79 Escreva uma fórmula estrutural condensada para cada um dos seguintes itens: **(a)** ácido com a fórmula $C_4H_8O_2$; **(b)** cetona cíclica com a fórmula C_5H_8O; **(c)** composto diidroxílico com a fórmula $C_3H_8O_2$; **(d)** éster cíclico com a fórmula $C_5H_8O_2$.

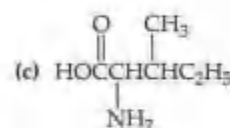
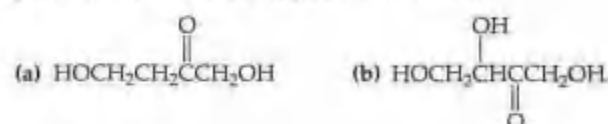
25.80 Apesar de os ácidos carboxílicos e dos alcoóis conterem um grupo —OH, um é ácido em água e o outro não. Explique a diferença.

25.81 Dê as fórmulas condensadas para o ácido carboxílico e o álcool a partir dos quais cada um dos seguintes ésteres é formado:

(a) $C_6H_5-OCCH_3$ (com C=O)   (b) $C_6H_5-COCH_3$ (com C=O)

[25.82] O indol tem cheiro bastante forte em altas concentrações, mas tem odor agradável semelhante a essência floral quando altamente diluído. Ele tem a seguinte estrutura:

O indol é uma molécula plana. O nitrogênio é uma base muito fraca, com um K_b de 2×10^{-12}. Explique como essa informação indica que a molécula de indol tem caráter aromático.

25.83 Localize os átomos de carbono quirais, se houver algum, em cada uma das seguintes substâncias:

(a) $HOCH_2CH_2C(=O)CH_2OH$ (b) $HOCH_2CH(OH)C(=O)CH_2OH$

(c) $HOC(=O)CH(NH_2)CH(CH_3)C_2H_5$

25.84 Desenhe a fórmula condensada de cada um dos seguintes tripeptídeos: **(a)** Val – Gli – Asp; **(b)** Fen – Ser – Ala.

25.85 A glutationa é um tripeptídeo encontrado na maioria das células vivas. A hidrólise parcial produz Cis – Gli e Glu – Cis. Quais são as estruturas possíveis para a glutationa?

25.86 O amido, o glicogênio e a celulose são todos polímeros de glicose. Quais são as diferenças estruturais entre eles?

25.87 Os monossacarídeos podem ser categorizados em termos de número de átomos de carbono (pentoses têm cinco carbonos e hexoses têm seis) e de acordo com o fato de se contêm um aldeído (prefixo *aldo-*, como em aldopentose) ou grupo cetona (prefixo *ceto-*, como em cetopentose). Classifique a glicose e a pentose (Figura 25.26) dessa maneira.

25.88 Escreva uma fita complementar de ácido nucleico para a seguinte fita, usando os conceitos de emparelhamento de bases complementares: GGTACT.

Exercícios cumulativos

25.89 Explique por que o ponto de ebulição do etanol (78 °C) é muito maior que o ponto de ebulição de seu isômero, éter dimetílico (–25 °C), e por que o ponto de ebulição de CH_2F_2 (–52 °C) está bem acima do que o de CF_4 (–128 °C).

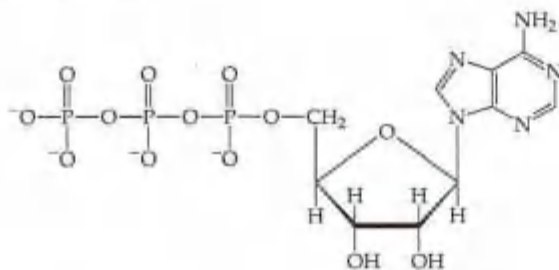
[25.90] Descobre-se pela análise elementar de um composto orgânico desconhecido que ele contém 68,1% de carbono, 13,7% de hidrogênio e 18,2% de oxigênio em massa. Ele é ligeiramente solúvel em água. Sob oxidação cuidadosa é convertido em um composto que se comporta quimicamente de maneira semelhante a uma cetona e contêm 69,7% de carbono, 11,7% de hidrogênio e 18,6% de oxigênio em massa. Indique duas ou mais estruturas razoáveis para o composto desconhecido.

[25.91] Um composto orgânico é analisado e encontra-se que ele contém 66,7% de carbono, 11,2% de hidrogênio e 22,2% de oxigênio em massa. O composto entra em ebulição a 79,6 °C. A 100 °C e 0,970 atm o vapor tem densidade de 2,28 g/L. O composto tem grupo carbonil e não pode ser oxidado a ácido carboxílico. Sugira uma estrutura para ele.

[25.92] Encontra-se que uma substância desconhecida contém apenas carbono e hidrogênio. Ela é um líquido que entra em ebulição a 49 °C a 1 atm de pressão. Ao ser analisada, encontra-se que ela contém 85,7% de carbono e 14,3% de hidrogênio em massa. A 100 °C e 735 torr o vapor dessa substância desconhecida tem densidade de 2,21 g/L. Quando ela é dissolvida em

solução de hexano e água de bromo é adicionada, não ocorre reação. Qual é a identidade do composto desconhecido?

25.93 A energia livre padrão de formação da glicina sólida é –396 kJ/mol, enquanto a da glicilglicina sólida é –488 kJ/mol. Qual é o ΔG° para a condensação da glicina a fim de formar glicilglicina?

25.94 Uma das moléculas mais importantes nos sistemas biológicos é a adenosina trifosfato (ATP), para a qual a estrutura é:

ATP

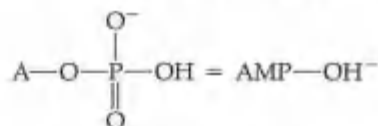
O ATP é o principal transportador de energia bioquímica. Ele é considerado um composto rico em energia porque a hidrólise do ATP para produzir adenosina difosfato (ADP) e um fosfato inorgânico é espontânea sob condições bioquímicas aquosas. **(a)** Escreva uma equação balanceada para a reação de ATP com água para produzir o ADP e o íon fosfato inorgânico. [*Dica:* as reações de hidrólise são exatamente o inverso das reações de condensação (Seção 22.8).] **(b)** Qual você esperava ser o sinal da variação de energia livre para essa reação? **(c)** O ADP pode sofrer hidrólise adicional. O que você esperava como produto dessa reação?

25.95 Um aminoácido típico com um grupo amino e um grupo carboxílico como a alanina (Figura 25.21) pode existir em água em várias formas iônicas. **(a)** Sugira as formas do aminoácido em pH baixo e em pH alto. (b) Relata-se que os aminoácidos têm dois valores de pK_a, um na faixa de 2 a 3 e outro na faixa de 9 a 10. A alanina, por exemplo, tem valores de pK_a de aproximadamente 2,3 e 9,6. Usando espécies como o ácido acético e a amônia como modelos, sugira a origem dos dois valores de pK_a.

[25.96] A proteína ribonuclease A em sua forma nativa, ou mais estável, é dobrada em forma globular compacta. **(a)** A forma nativa tem energia livre mais alta ou mais baixa que a forma desnaturada, na qual a proteína está em uma cadeia estendida? **(b)** Qual é o sinal da variação de entropia ao se passar da forma desnaturada para a forma dobrada? **(c)** Na forma dobrada a ribonuclease A tem quatro ligações — S — S — que fazem uma ponte entre as partes da cadeia, como mostrado na figura que acompanha este exercício. Qual o efeito que você supõe que essas quatro uniões têm na energia livre e na entropia da forma dobrada comparada com uma forma dobrada hipotética que não tenha as quatro uniões — S — S —? Justifique sua resposta. **(d)** Um agente redutor suave converte as quatro uniões — S — S – em oito ligações S — H. Qual o efeito que você supõe que isso teria na energia livre e na entropia da proteína?

Ribonuclease nativa A

[25.97] O monoânion da adenosina monofosfato (AMP) é um intermediário no metabolismo do fosfato:

$$\text{A—O—}\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{—OH} = \text{AMP—OH}^-$$

onde A = adenosina. Se o pK_a para esse ânion for 7,21, qual será a razão entre [AMP — OH$^-$] e [AMP — O^{2-}] no sangue a um pH de 7,0?

Glossário

ação capilar Processo pelo qual um líquido sobe em um tubo por causa de uma combinação da adesão às paredes do tubo e da coesão entre as partículas do líquido. (Seção 11.3)

acelerador de partículas Dispositivo que usa campos magnéticos e eletrostáticos fortes para acelerar partículas carregadas. (Seção 21.3)

ácido Substância que é capaz de doar um íon H^+ (um próton) e conseqüentemente aumentar a concentração de $H^+(aq)$ quando ela se dissolve em água. (Seção 4.3)

ácido carboxílico Composto que contém o grupo funcional –COOH. (Seções 16.10 e 25.6)

ácido conjugado Substância formada pela adição de um próton a uma base de Brønsted-Lowry. (Seção 16.2)

ácido de Brønsted-Lowry Substância (molécula ou íon) que age como um doador de próton. (Seção 16.2)

ácido de Lewis Receptor de par de elétrons. (Seção 16.11)

ácido desoxirribonucleico (DNA) Polinucleotídeo no qual o componente de açúcar é a desoxirribose. (Seção 25.11)

ácido forte Ácido que se ioniza completamente em água. (Seção 4.3)

ácido fraco Ácido que se ioniza apenas parcialmente em água. (Seção 4.3)

ácido poliprótico Substância capaz de ionizar mais do que um próton em água; o H_2SO_4 é um exemplo. (Seção 16.6)

ácido ribonucleico (RNA) Um polinucleotídeo no qual a ribose é o componente de açúcar. (Seção 25.11)

ácidos nucleicos Biopolímeros de alta massa molecular que carregam informações genéticas e controlam a síntese de proteínas. (Seção 25.11)

actinídeo Elemento no qual os orbitais 5*f* estão apenas parcialmente ocupados. (Seção 6.8)

adsorção Ligação de moléculas a uma superfície. (Seção 14.7)

afinidade eletrônica Variação de energia que ocorre quando um elétron é adicionado a um átomo ou íon gasoso. (Seção 7.5)

agente oxidante, ou **oxidante** Substância que é reduzida e conseqüentemente provoca a oxidação de alguma outra substância em uma reação de oxirredução. (Seção 20.1)

agente quelante Ligante polidentado que é capaz de ocupar um ou mais sítios na esfera de coordenação. (Seção 24.2)

agente redutor, ou **redutor** Substância que é oxidada e, conseqüentemente, provoca a redução de alguma outra substância em uma reação de oxirredução. (Seção 20.1)

água dura Água que contém concentrações apreciáveis de Ca^{2+} e Mg^{2+}; esses íons reagem com os sabões para formar material insolúvel. (Seção 18.6)

alcanos Compostos de carbono e hidrogênio que contêm apenas ligações simples carbono—carbono. (Seções 2.9 e 25.2)

alcenos Hidrocarbonetos com uma ou mais ligações duplas carbono—carbono. (Seção 25.2)

alcinos Hidrocarbonetos que contêm uma ou mais ligações triplas carbono—carbono. (Seção 25.2)

álcool Composto orgânico obtido pela substituição de um hidrogênio em um hidrocarboneto por grupo hidroxila (–OH). (Seções 2.9 e 25.5)

aldeído Composto orgânico que contém um grupo carbonil ao qual no mínimo um átomo de hidrogênio está ligado. (Seção 25.6)

algarismos significativos Todos os dígitos que indicam a precisão com a qual uma medida é feita, incluindo o último dígito, que é incerto. (Seção 1.5)

amida Composto orgânico que tem um grupo NR_2 ligado a uma carbonila. (Seção 25.6)

amido Nome geral dado a um grupo de polissacarídios que age como uma substância armazenadora de energia nos vegetais. (Seção 25.10)

amina Composto que tem a fórmula geral R_3N, em que R pode ser o H ou um grupo hidrocarboneto. (Seção 16.7)

aminoácido Ácido carboxílico que contém um grupo amino ($–NH_2$) ligado ao átomo de carbono adjacente ao grupo funcional ácido carboxílico (–COOH). (Seção 25.9)

análise dimensional Método de resolução de problemas no qual as unidades são transportadas através de todos os cálculos. A análise dimensional garante que a resposta final de um cálculo tenha as unidades desejadas. (Seção 1.6)

análise qualitativa Determinação da presença ou ausência de uma substância em particular em uma mistura. (Seção 17.7)

análise quantitativa Determinação da quantidade de uma substância que está presente em uma amostra. (Seção 17.7)

anfótero Substância capaz de comportar-se como ácido ou como base. (Seção 16.2)

angström Unidade de comprimento, denominada Å, que é usada para medir dimensões atômicas: 1 Å = 10^{-10} m, não reconhecida pelo SI. (Seção 2.3)

ângulos de ligação Ângulos formados pelas linhas que unem os núcleos dos átomos em uma molécula. (Seção 9.1)

anidrido ácido (óxido ácido) Óxido que forma um ácido quando adicionado à água; óxidos não-metálicos solúveis são anidridos ácidos. (Seção 22.5)

anidrido básico (óxido básico) Óxido que forma uma base quando adicionado à água; óxidos metálicos solúveis são anidridos básicos. (Seção 22.5)

ânion Íon carregado negativamente. (Seção 2.7)

anodo Eletrodo no qual ocorre oxidação. (Seção 20.3)

arranjo Arranjo tridimensional dos domínios de elétrons em torno de um átomo de acordo com o modelo RPENV. (Seção 9.2)

atividade Taxa de decaimento de um material radioativo, geralmente expresso como o número de desintegrações por unidade de tempo. (Seção 21.4)

atmosfera (atm) Unidade de pressão igual a 760 torr; 1 atm = 101,325 kPa. (Seção 10.2)

átomo Menor partícula representativa de um elemento. (Seções 1.1 e 2.1)

átomo doador Átomo de um ligante que se une ao metal. (Seção 24.1)

auto-ionização Processo pelo qual a água forma espontaneamente baixas concentrações de íons $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ pela transferência de próton de uma molécula de água para a outra. (Seção 16.3)

bar Unidade de pressão igual a 10^5 Pa. (Seção 10.2)

base Substância receptora de H^+; produz excesso de íons $OH^-(aq)$ quando dissolvida em água. (Seção 4.3)

base conjugada Substância formada pela perda de um próton de um ácido de Brønsted-Lowry. (Seção 16.2)

base de Brønsted-Lowry Substância (molécula ou íon) que age como um receptor de próton. (Seção 16.2)

base de Lewis Doador de par de elétrons. (Seção 16.11)

base forte Base que se ioniza completamente em água. (Seção 4.3)

base fraca Base que se ioniza apenas parcialmente em água. (Seção 4.3)

bateria Fonte de energia eletroquímica fechada que contém uma ou mais células voltaicas. (Seção 20.7)

bequerel Unidade SI de radioatividade. Corresponde a uma desintegração nuclear por segundo. (Seção 21.4)

biocompatibilidade Qualquer substância ou material que é compatível com os sistemas vivos. (Seção 12.3)

biodegradável Material orgânico que as bactérias são capazes de oxidar. (Seção 18.6)

biomaterial Qualquer material que tem uma aplicação biomédica. (Seção 12.3)

biopolímero Molécula polimérica de alta massa molecular encontrada nos sistemas vivos. As três principais classes de biopolímeros são as proteínas, os carboidratos e os ácidos nucleicos. (Seção 25.8)

bioquímica Parte da química que estuda os sistemas vivos. (Capítulo 25: Introdução)

bomba calorimétrica Dispositivo usado para medir o calor liberado na combustão de uma substância sob condições de volume constante. (Seção 5.5)

boranos Hidretos covalentes de boro. (Seção 22.11)

calcinação Aquecimento de um minério para realizar a sua decomposição e a eliminação de um produto volátil. Por exemplo, um minério de carbonato pode ser calcinado para eliminar o CO_2. (Seção 23.2)

calor Fluxo de energia que passa de um corpo a uma temperatura mais alta para um corpo a uma temperatura mais baixa quando eles são colocados em contato térmico. (Seção 5.1)

calor de fusão Variação de entalpia, ΔH_{fus}, para um sólido fundir. (Seção 11.4)

calor de vaporização Variação de entalpia, ΔH_{vap}, para a vaporização de um líquido. (Seção 11.4)

calor específico Capacidade calorífica de 1 g de uma substância; o calor necessário para elevar a temperatura de 1 g de uma substância em 1 °C. (Seção 5.5)

calor específico de combustão Energia liberada quando 1 g de uma substância sofre combustão. (Seção 5.8)

caloria Unidade de energia; quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1 g de água em 1 °C, de 14,5 °C para 15,5 °C. Está relacionada ao joule: 1 cal = 4,184 J (Seção 5.1)

calorimetria Medida experimental de calor produzido em processos químicos e físicos. (Seção 5.5)

calorímetro Aparelho que mede a evolução de calor. (Seção 5.5)

caminho médio livre Distância média percorrida por uma molécula de gás entre as colisões. (Seção 10.8)

capacidade calorífica Quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de uma amostra de matéria em 1 °C (ou 1 K). (Seção 5.5)

capacidade calorífica molar Calor necessário para elevar a temperatura de 1 mol de uma substância em 1 °C. (Seção 5.5)

capacidade de tampão Quantidade de ácido ou base que um tampão pode neutralizar antes que o pH comece a variar a um grau apreciável. (Seção 17.2)

captura de elétron Modo de decaimento radioativo no qual um elétron de um nível mais interno é capturado pelo núcleo. (Seção 21.1)

caráter metálico Extensão para a qual um elemento exibe propriedades físicas e químicas características de metais, por exemplo, brilho, maleabilidade, ductibilidade e boa condutividade térmica e elétrica. (Seção 7.6)

carbeto Composto binário de carbono com um metal ou metalóide. (Seção 22.9)

carboidratos Classe de substâncias formada a partir de aldeídos ou cetonas polidroxílicos. (Seção 25.10)

carbono preto Forma microcristalina de carbono. (Seção 22.9)

carga eletrônica Carga negativa de um elétron; ela tem uma ordem de grandeza de $1{,}602 \times 10^{-19}$ C. (Seção 2.3)

carga formal Número de elétrons de valência em um átomo isolado menos o número de elétrons atribuído ao átomo na estrutura de Lewis. (Seção 8.5)

carga nuclear efetiva Carga líquida positiva sofrida por um elétron em um átomo polieletrônico; essa carga não é a carga nuclear total porque existe alguma blindagem do núcleo pelos outros elétrons no átomo. (Seção 7.2)

carvão Sólido natural que contém hidrocarbonetos de alta massa molecular, bem como compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. (Seção 5.8)

carvão vegetal Forma de carbono produzida quando a madeira é aquecida fortemente com deficiência de ar. (Seção 22.9)

catalisador Substância que varia a velocidade de uma reação química sem sofrer uma variação química permanente no processo. (Seção 14.7)

catalisador heterogêneo Catalisador que está em uma fase diferente daquela das substâncias reagentes. (Seção 14.7)

catalisador homogêneo Catalisador que está na mesma fase que as moléculas reagentes. (Seção 14.7)

cátion Íon carregado positivamente. (Seção 2.7)

catodo Eletrodo no qual ocorre redução. (Seção 20.3)

célula cúbica de corpo centrado Célula unitária cúbica na qual os pontos de rede ocorrem nos vértices e no centro. (Seção 11.7)

célula cúbica de face centrada Célula unitária cúbica que tem os pontos de rede em cada vértice e no centro de cada face. (Seção 11.7)

célula cúbica simples Célula unitária cúbica na qual os pontos de rede estão apenas nos vértices. (Seção 11.7)

célula de combustível Célula voltaica que utiliza a oxidação de um combustível convencional, tais como o H_2 ou CH_4, na reação da célula. (Seção 20.7)

célula de Downs Célula usada para obter sódio metálico através de eletrólise de NaCl fundido. (Seção 23.4)

célula eletrolítica Dispositivo que faz com que uma reação de oxirredução não espontânea ocorra através da passagem de corrente sob um potencial elétrico externo suficiente. (Seção 20.9)

célula galvânica Veja **célula voltaica**. (Seção 20.3)

célula unitária Menor parte de um cristal que reproduz a estrutura do cristal inteiro quando repetida em sentidos diferentes no espaço. É a unidade que se repete ou os 'blocos fundamentais' da rede cristalina. (Seção 11.7)

célula voltaica (galvânica) Dispositivo no qual ocorre uma reação espontânea de oxirredução com a passagem de elétrons através de um circuito externo. (Seção 20.3)

celulose Polissacarídeo de glicose; principal elemento estrutural em matéria vegetal. (Seção 25.10)

cerâmica Material sólido inorgânico, cristalino (óxidos, carbetos, silicatos) ou amorfo (vidros). Muitas cerâmicas fundem-se a altas temperaturas. (Seção 12.4)

cerâmica supercondutora Óxido metálico complexo que sofre uma transição para um estado supercondutor a uma temperatura baixa. (Seção 12.5)

cetona Composto no qual o grupo carbonil ocorre no interior de uma cadeia carbônica e é conseqüentemente ladeado por átomos de carbono. (Seção 25.6)

chuva ácida Água de chuva que se torna excessivamente ácida pela absorção de óxidos poluentes, particularmente SO_3, produzido por atividades humanas. (Seção 18.4)

cicloalcanos Hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n} nos quais os átomos de carbono formam um anel fechado. (Seção 25.3)

ciclo de Born-Haber Ciclo termodinâmico baseado na lei de Hess que relaciona a energia de rede de uma substância iônica com a sua entalpia de formação e a outras grandezas mensuráveis. (Seção 8.2)

cinética química Área da química preocupada com a rapidez, ou velocidades, nas quais as reações químicas ocorrem. (Capítulo 14: Introdução)

clorofila Pigmento vegetal que tem papel principal na conversão da energia solar em energia química na fotossíntese. (Seção 24.2)

clorofluorocarbonos Compostos constituídos inteiramente de cloro, flúor e carbono. (Seção 18.3)

combustíveis fósseis Carvão vegetal, óleo e gás natural, que são, atualmente, as principais fontes de energia. (Seção 5.8)

complexo ativo (estado de transição) Arranjo particular de átomos encontrado no topo da barreira de energia potencial à medida que a reação prossegue dos reagentes para os produtos. (Seção 14.5)

complexo de spin alto Complexo cujos elétrons ocupam os orbitais *d* para fornecer o número máximo de elétrons desemparelhados. (Seção 24.6)

complexo de spin baixo Complexo em que os elétrons estão arranjados de tal forma que permanecem emparelhados tanto quanto possível. (Seção 24.6)

complexo metálico (ou complexo) Uniões de um íon metálico central ligado a um grupo de moléculas ou íons vizinhos. (Seção 24.1)

compósito Mistura complexa sólida de dois ou mais componentes. Um componente está geralmente presente em quantidade muito maior do que os outros e age como a matriz hospedeira primária para os outros componentes. (Seção 12.4)

composto Substância constituída de dois ou mais elementos unidos quimicamente em proporções definidas. (Seção 1.2)

composto de coordenação ou **complexo** Composto que contém um íon metálico ligado a um grupo de moléculas vizinhas ou íons que agem como ligantes. (Seção 24.1)

composto intermetálico Liga homogênea com propriedades e composições definidas. Os compostos intermetálicos são compostos estequiométricos, mas suas composições não são facilmente explicadas em termos da teoria de ligação química ordinária. (Seção 23.6)

composto molecular Composto que consiste de moléculas. (Seção 2.6)

compostos iônicos Compostos constituídos de cátions e ânions. (Seção 2.7)

comprimento de ligação Distância entre os centros de dois átomos ligados. (Seção 8.8)

comprimento de onda Distância entre pontos idênticos em ondas sucessivas. (Seção 6.1)

concentração Quantidade de soluto presente em uma determinada quantidade de solvente ou solução. (Seção 4.5)

concentração em quantidade de matéria Expressa a concentração da solução como a quantidade de matéria do soluto em um litro de solução. (Seção 4.5)

configuração eletrônica Arranjo particular de elétrons nos orbitais de um átomo (Seção 6.8)

constante de dissociação ácida (K_a) Constante de equilíbrio que expressa a extensão na qual um ácido transfere um próton para o solvente água. (Seção 16.6)

constante de dissociação básica (K_b) Constante de equilíbrio que expressa a extensão na qual uma base reage com o solvente água, recebendo um próton para formar $OH^-(aq)$. (Seção 16.7)

constante de equilíbrio Valor numérico da expressão da constante de equilíbrio para um sistema no equilíbrio. A constante de equilíbrio é denominada K_{eq}. (Seção 15.2)

constante de formação Para um íon metálico complexo, a constante de equilíbrio para a formação do complexo a partir do íon metálico e as espécies básicas presentes em solução. Ela é uma medida da tendência do complexo se formar. (Seção 17.5)

constante de Planck (h) Constante que relaciona a energia e a freqüência de um fóton, $E = h\nu$. Seu valor é $6{,}626 \times 10^{-34}$ J s. (Seção 6.2)

constante de produto iônico (K_w) Para a água, K_w é o produto das concentrações do íon hidrogênio e íon hidróxido hidratados: $[H^+][OH^-] = K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. (Seção 16.3)

constante de velocidade Constante de proporcionalidade entre a velocidade de reação e as concentrações de reagentes que aparecem na lei de velocidade. (Seção 14.3)

constante do produto de solubilidade (produto de solubilidade) (K_{ps}) Constante de equilíbrio relacionada ao equilíbrio entre um sal sólido e os seus íons em solução. Ela fornece uma medida quantitativa da solubilidade de um sal ligeiramente solúvel. (Seção 17.4)

constante dos gases (R) Constante de proporcionalidade na equação de gás ideal. (Seção 10.4)

constante molar de diminuição do ponto de congelamento (K_c) Constante característica de um solvente em particular que fornece a variação no ponto de congelamento como uma função da molalidade da solução: $\Delta T_c = K_c m$. (Seção 13.5)

constante molar de elevação do ponto de ebulição (K_e) Constante característica de um solvente em particular que fornece a variação no ponto de ebulição como uma função da molalidade da solução: $\Delta T_e = K_e m$. (Seção 13.5)

contador de cintilação Instrumento que é usado para detectar e medir a radiação através da fluorescência que ela produz em um meio fluorescente. (Seção 21.5)

contador Geiger Dispositivo que pode detectar e medir a radioatividade. (Seção 21.5)

contração de lantanídeo Diminuição gradual nos raios iônico e atômico com o aumento do número atômico entre os elementos lantanídeos, números atômicos 57 até 70. A diminuição origina-se por causa de um aumento gradual em sua carga nuclear efetiva. (Seção 23.7)

copolímero Polímero complexo resultante da polimerização de dois ou mais monômeros. (Seção 12.2)

coque Forma impura de carbono, ocorre quando o carvão vegetal é aquecido fortemente na ausência de ar. (Seção 22.9)

cores complementares Cores que, quando misturadas em proporções apropriadas, mostram-se na cor branca ou incolor. (Seção 24.5)

corrosão Processo pelo qual um metal é oxidado por substâncias no seu ambiente. (Seção 20.8)

cristalinidade Medida da extensão do caráter cristalino (organização) em um polímero. (Seção 12.2)

cristalização Processo no qual um soluto dissolvido precipita-se da solução e forma um sólido cristalino. (Seção 13.2)

cristal líquido Substância que exibe uma ou mais fases parcialmente ordenadas acima do ponto de fusão da forma sólida. Por contraste, nas substâncias cristalinas não líquidas a fase líquida que se forma com a fusão é completamente desordenada. (Seção 12.1)

curie Medida da radioatividade: 1 curie = $3{,}7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. (Seção 21.4)

curva de titulação Veja **curva de titulação de pH**. (Seção 17.3)

curva de titulação de pH Gráfico de pH em função do volume de titulante adicionado. (Seção 17.3)

decomposição de vapor químico Método para a formação de filmes finos no qual uma substância é depositada em uma superfície e então sofre alguma forma de reação química para formar o filme. (Seção 12.6)

degenerado Que tem a mesma energia (em vários orbitais). (Seção 6.7)

densidade Razão da massa de um objeto em relação a seu volume. (Seção 1.4)

densidade de probabilidade (ψ^2) Valor que representa a probabilidade de que um elétron seja encontrado em um determinado ponto no espaço. (Seção 6.5)

densidade eletrônica Probabilidade de encontrar um elétron em um determinado ponto em particular em um átomo; essa probabilidade é igual a ψ^2, o quadrado da função de onda. (Seção 6.5)

deposição a vácuo Método de formação de filmes finos no qual uma substância é sublimada a alta temperatura sem decomposição e então depositada no objeto a ser revestido. (Seção 12.6)

deslocalização de elétrons Elétrons que estão espalhados sobre um número de átomos em uma molécula em vez de localizados entre um par de átomos. (Seção 9.6)

desproporcionamento Reação na qual uma espécie sofre simultaneamente oxidação e redução [como em $N_2O_3(g) \longrightarrow NO(g) + NO_2(g)$.] (Seção 22.5)

dessalinização Remoção de sais da água do mar ou da água salobra para torná-las apropriadas para consumo. (Seção 18.5)

deutério Isótopo do hidrogênio cujo núcleo contém um próton e um nêutron: ${}^{2}_{1}H$. (Seção 22.2)

dextrorrotatório, ou simplesmente **dextro** ou ***d*** Termo usado para rotular uma molécula quiral que gira o plano de polarização da luz para a direita (sentido horário). (Seção 24.4)

diagrama de fase Representação gráfica que resume as condições de equilíbrio existentes entre os diferentes estados da matéria, além de determinar sua fase estável em qualquer temperatura ou pressão. (Seção 11.6)

diagrama de níveis de energia ou **diagrama de orbital molecular**. Representação gráfica que mostra as energias dos orbitais moleculares em relação aos orbitais atômicos dos quais eles são derivados. (Seção 9.7)

diagrama de orbital molecular Veja **diagrama de níveis de energia**. (Seção 9.7)

diamagnetismo Tipo de magnetismo que faz com que uma substância sem elétrons desemparelhados seja fracamente repelida por um campo magnético. (Seção 9.8)

difusão Espalhamento de uma substância através de outra. (Seção 10.8)

diluição Processo de preparação de uma solução menos concentrada a partir de uma solução mais concentrada através da adição de solvente. (Seção 4.5)

dipolo Molécula polar com uma carga levemente negativa de um lado e outra levemente positiva do outro. (Seção 8.4)

dipolo de ligação Momento de dipolo relativo aos dois átomos de uma ligação covalente. (Seção 9.3)

dispersões coloidais (colóides) Misturas que contêm partículas maiores do que os solutos normais mas pequenas o suficiente para permanecerem suspensas no meio de dispersão. (Seção 13.6)

domínio de elétrons No modelo RPENV, são as regiões em torno de um átomo central nas quais é mais provável que os elétrons sejam encontrados. (Seção 9.2)

efeito do íon comum Deslocamento de um equilíbrio induzido por um íon comum para o equilíbrio. Por exemplo, a adição de Na_2SO_4 diminui a solubilidade do sal ligeiramente solúvel $BaSO_4$, ou a adição de $NaC_2H_3O_2$ diminui a ionização percentual do $HC_2H_3O_2$. (Seção 17.1)

efeito quelato Constantes de formação geralmente maiores para ligantes polidentados quando comparadas com os ligantes monodentados correspondentes. (Seção 24.2)

efeito Tyndall Desvio de um feixe de luz visível pelas partículas em uma dispersão coloidal. (Seção 13.6)

efusão Fuga de um gás através de um orifício ou buraco. (Seção 10.8)

elastômero Material que pode sofrer uma carga substancial na forma, via estiramento, dobramento, ou compressão, e retornar à sua forma original com o relaxamento da força de distorção. (Seção 12.2)

elemento Substância que não pode ser separada em outras mais simples por meios químicos. (Seções 1.1 e 1.2)

elemento representativo (grupo principal) Elemento no qual os orbitais *s* e *p* estão parcialmente ocupados. (Seção 6.9)

elementos de transição (metais de transição) Elementos nos quais os orbitais *d* estão parcialmente ocupados. (Seção 6.8)

elementos do grupo principal Elementos nos blocos *s* e *p* da tabela periódica. (Seção 6.9)

elementos metálicos (metais) Elementos que geralmente são sólidos à temperatura ambiente, exibem alta condutividade elétrica e térmica e mostram-se brilhosos. A maioria dos elementos na tabela periódica é metal. **(Seção 2.5)**

elementos não-metálicos (não-metais) Elementos localizados no canto superior direito da tabela periódica; os não-metais diferem-se dos metais em suas propriedades físicas e químicas. (Seção 2.5)

elementos transurânicos Elementos que seguem o urânio na tabela periódica. (Seção 21.3)

eletrodo-padrão de hidrogênio Eletrodo baseado na semi-reação $2H^+ (1\ mol/L) + 2e^- \longrightarrow H_2 (1\ atm)$. O potencial-padrão do eletrodo-padrão de hidrogênio é definido para ter 0 V. (Seção 20.4)

eletrólito Soluto que produz íons em solução; uma solução eletrolítica conduz corrente elétrica. (Seção 4.1)

eletrólito forte Substância que é completamente ionizada em solução, por exemplo, ácidos fortes, bases fortes e muitos sais. (Seção 4.1)

eletrólito fraco Substância que se ioniza apenas parcialmente em solução. (Seção 4.1)

eletrometalurgia Uso de eletrólise para reduzir ou refinar metais. (Seção 23.4)

elétron Partícula subatômica carregada negativamente, encontrada fora do núcleo atômico; é uma parte de todos os átomos. Um elétron tem uma massa 1/1836 vezes a massa de um próton. (Seção 2.3)

eletronegatividade Habilidade de um átomo em atrair elétrons para si mesmo. (Seção 8.4)

elétrons de valência Elétrons mais externos de um átomo, localizados além dos orbitais ocupados no elemento gás nobre anterior. Os elétrons de valência são aqueles que o átomo usa na ligação. (Seção 6.8)

elétrons internos Elétrons que não estão nos níveis mais externos de um átomo. (Seção 6.8)

eletroquímica Ramo da química que lida com as relações entre a eletricidade e as reações químicas. (Capítulo 20: Introdução)

emissão ou sputtering Método para a formação de filmes finos no qual o material necessário é transformado em catodo em uma descarga gasosa de alta voltagem por meio de um gás inerte. (Seção 12.6)

empacotamento denso cúbico Arranjo no qual os átomos da terceira camada de um sólido não estão diretamente sobre aqueles na primeira camada. (Seção 11.7)

empacotamento denso hexagonal Arranjo de empacotamento denso no qual os átomos da terceira camada de um sólido localizam-se diretamente sobre os da primeira camada. (Seção 11.7)

enantiômeros Duas moléculas de imagem especular de uma substância quiral. Os enantiômeros não são superponíveis. (Seção 24.4)

energia Habilidade de realizar trabalho ou de transferir calor. (Seção 5.1)

energia cinética Energia que um objeto possui em virtude de seu movimento. (Seção 5.1)

energia de ativação (E_a) Energia mínima necessária para a reação; altura da barreira de energia para a formação dos produtos. (Seção 14.5)

energia de coesão nuclear Energia necessária para decompor um núcleo atômico em seus componentes prótons e nêutrons. (Seção 21.6)

energia de emparelhamento do spin Energia necessária para emparelhar um elétron com outro ocupando um orbital. (Seção 24.6)

energia de ionização Energia necessária para remover um elétron de um átomo gasoso em seu estado fundamental. (Seção 7.4)

energia de rede Energia necessária para separar completamente uma rede iônica em íons gasosos. (Seção 8.2)

energia interna Soma de toda energia dos componentes de um sistema. Quando um sistema sofre uma variação, a variação na energia interna, ΔE, é definida como o calor adicionado ou liberado do sistema, q, mais o trabalho realizado pelo ou no sistema, w: $\Delta E = q + w$. (Seção 5.2)

energia livre de Gibbs, **energia livre** ou ***G*** Função de estado termodinâmica que combina a entalpia e a entropia, na forma $G = H - TS$. Para uma variação ocorrer à temperatura e pressão constantes, a variação na energia livre é $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (Seção 19.5)

energia livre padrão de formação (ΔG_f^0) Variação na energia livre associada com a formação de uma substância a partir de seus elementos sob condições-padrão. (Seção 19.5)

energia potencial Energia que um objeto possui como resultado da sua composição ou da sua posição em relação a outro objeto. (Seção 5.1)

energia renovável Energia oriunda essencialmente de fontes inesgotáveis, tais como a energia solar, do vento e hidrelétrica. (Seção 5.8)

entalpia Grandeza definida pela relação $H = E + PV$; a variação de entalpia, ΔH, para uma reação que ocorre à pressão constante é o calor liberado ou absorvido na reação: $\Delta H = q_P$. (Seção 5.3)

entalpia (calor) **de formação** Variação de entalpia que acompanha a formação de uma substância a partir da forma mais estável de seus elementos constituintes. (Seção 5.7)

entalpia de ligação Variação de entalpia, ΔH, necessária para quebrar determinada ligação quando a substância está na fase gasosa. (Seção 8.8)

entalpia de reação Variação de entalpia associada a uma reação química. (Seção 5.4)

entalpia padrão (ΔH^o) Variação de entalpia quando todos os reagentes e produtos estão em seus estados-padrão. (Seção 5.7)

entalpia padrão de formação (ΔH_f^0) Variação na entalpia que acompanha a formação de 1 mol de uma substância a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seus estados-padrão. (Seção 5.7)

entropia Função termodinâmica associada com o número de diferentes estados de energia ou arranjos espaciais nos quais um sistema pode ser encontrado. Ela é uma função de estado termodinâmica, que significa que uma vez que especificamos as condições para um sistema – isto é, a temperatura, a pressão e assim por diante – a entropia é definida. (Seções 13.1 e 19.2)

entropia molar padrão (S^o) Valor de entropia para um mol de uma

substância em seu estado-padrão. (Seção 19.4)

enzima Molécula proteica que age para catalisar reações bioquímicas específicas. (Seção 14.7)

equação de Arrhenius Equação que relaciona a constante de velocidade ao fator de freqüência, A, à energia de ativação, E_a, e à temperatura, T: $k = Ae^{-E_a/RT}$. Sua forma logarítmica é: $\ln k = -E_a/RT + \ln A$. (Seção 14.5)

equação de gás ideal Equação de estado para gases que incorporam a lei de Boyle, a lei de Charles e a lei de Avogadro na forma de $PV = nRT$. (Seção 10.4)

equação de Henderson-Hasselbach Relação entre o pH, pK_a e as concentrações de ácido e base em uma solução aquosa: pH = pK_a + $\log \frac{ácido}{base}$. (Seção 17.2)

equação de Nernst Equação que relaciona a fem da célula (E) à fem padrão (E^o) e ao quociente de reação (Q): $E = E^o - 2{,}303\ RT/nF \log Q$. (Seção 20.6)

equação de van der Waals Equação de estado para gases não ideais. É baseada na adição de correções à equação dos gases ideais. Os termos de correção explicam as forças intermoleculares de atração e os volumes ocupados pelas próprias moléculas de gás. (Seção 10.9)

equação iônica completa Equação química na qual os eletrólitos fortes dissolvidos (como os compostos iônicos dissolvidos) são escritos como íons separados. (Seção 4.2)

equação iônica simplificada Equação química para uma reação em solução na qual os eletrólitos fortes solúveis são escritos como íons e os íons espectadores são omitidos. (Seção 4.2)

equação molecular Equação química na qual a fórmula para cada substância é escrita sem considerar se ela é um eletrólito ou um não-eletrólito. (Seção 4.2)

equação química Representação de uma reação química usando as fórmulas químicas dos reagentes e produtos; uma equação química balanceada contém números iguais de átomos de cada elemento em ambos os lados da equação. (Seção 3.1)

equilíbrio heterogêneo Equilíbrio estabelecido entre substâncias em duas ou mais fases diferentes, por exemplo, entre um gás e um sólido ou entre um sólido e um líquido. (Seção 15.3)

equilíbrio homogêneo Equilíbrio estabelecido entre as substâncias reagentes e produtos que estão na mesma fase. (Seção 15.3)

equilíbrio químico Estado de equilíbrio dinâmico no qual a velocidade de formação dos produtos de uma reação a partir dos reagentes é igual à velocidade de formação dos reagentes a partir dos produtos; no equilíbrio as concentrações dos reagentes e produtos permanecem constantes. (Seção 4.1; Capítulo 15: Introdução.)

equilíbrio termodinâmico Estado de balanço no qual os processos opostos ocorrem à mesma velocidade. (Seção 11.5)

escala Celsius Escala de temperatura na qual a água congela-se a 0° e ferve a 100° ao nível do mar. (Seção 1.4)

escala Kelvin Escala de temperatura absoluta; a unidade SI para a temperatura é o kelvin. O zero na escala Kelvin corresponde a –273,15 °C; conseqüentemente, K = °C + 273,15. (Seção 1.4)

escória Mistura de minerais de silicato fundidos. As escórias podem ser ácidas ou básicas, de acordo com a acidez e a basicidade do óxido adicionado à sílica. (Seção 23.2)

esfera de coordenação Íon metálico e seus ligantes vizinhos. (Seção 24.1)

espectro Distribuição dentre vários comprimentos de onda da energia radiante emitida ou absorvida por um objeto. (Seção 6.3)

espectro contínuo Espectro que contém a radiação distribuída sobre todos os comprimentos de onda. (Seção 6.3)

espectro de absorção Quantidade de luz absorvida por uma amostra como função do comprimento de onda. (Seção 24.5)

espectro de linhas Espectro que contém radiação apenas em determinados comprimentos de onda. (Seção 6.3)

espectrômetro de massa Instrumento que pode fornecer a mais direta e acurada maneira de medir os pesos atômicos. (Seção 2.4)

estado de transição (complexo ativado) Arranjo particular das moléculas dos reagentes e produtos no ponto máximo de energia na etapa determinante da velocidade de uma reação. (Seção 14.5)

estado excitado Estado de mais alta energia. (Seção 6.3)

estado fundamental Estado mais baixo de energia, ou mais estável. (Seção 6.3)

estados da matéria Três formas que a matéria pode assumir: sólido, líquido e gás. (Seção 1.2)

estequiometria Relações entre as quantidades de reagentes e produtos envolvidos nas reações químicas. (Capítulo 3: Introdução)

éster Composto orgânico que tem um grupo OR ligado à carbonila; é o produto de uma reação entre um ácido carboxílico e um álcool. (Seção 25.6)

estereoisômeros Compostos que possuem a mesma fórmula e arranjo de ligação, mas diferem nos arranjos espaciais dos átomos. (Seção 24.4)

estratosfera Região da atmosfera diretamente acima da troposfera. (Seção 18.1)

estrutura de Lewis Representação da ligação covalente em uma molécula que usa símbolos de Lewis. Os pares de elétrons compartilhados são mostrados como linhas, já os pares de elétrons não compartilhados são mostrados como pares de pontos. Apenas os elétrons do nível de valência são mostrados. (Seção 8.3)

estrutura eletrônica Arranjo de elétrons de um átomo ou molécula. (Capítulo 6: Introdução)

estrutura primária Seqüência de aminoácidos ao longo de uma cadeia proteica. (Seção 25.9)

estrutura secundária Estrutura proteica caracterizada pela formação de espiral ou pelo estiramento da cadeia. (Seção 25.9)

estrutura terciária Forma total de uma proteína grande, mais especificamente a maneira nas quais as seções da proteína dobram-se sobre elas mesmas ou entrelaçam-se. (Seção 25.9)

estruturas de ressonância (formas de ressonância) Estruturas de Lewis individuais, utilizadas em casos em que duas ou mais dessas estruturas de Lewis são igualmente boas descrições de uma única molécula. Em tais instâncias, faz-se a 'média' das estruturas de ressonância para se obter uma descrição correta da molécula real. (Seção 8.6)

etapa determinante da velocidade Etapa elementar mais lenta em um mecanismo de reação. (Seção 14.6)

etapas elementares Processos em uma reação química que ocorrem em um único evento ou etapa. (Seção 14.6)

éter Composto no qual dois grupos hidrocarbonetos estão ligados a um oxigênio. (Seção 25.5)

exatidão Medida do grau de aproximação entre as medidas individuais e o valor exato ou verdadeiro. (Seção 1.5)

expressão da constante de equilíbrio Expressão que descreve a relação entre as concentrações (ou pressões parciais) das substâncias presentes em um sistema no equilíbrio. O numerador é obtido multiplicando-se as concentrações das substâncias no lado do produto da equação, cada uma elevada à potência igual ao seu coeficiente na equação química. O denominador, analogamente, contém as concentrações das substâncias no lado do reagente da equação. (Seção 15.2)

faraday Unidade de carga igual à carga total de 1 mol de elétrons: 1 F = 96,500 C. (Seção 20.5)

fase cristalina líquida colestérica Cristal líquido formado por moléculas na forma de discos planos que se alinham através de uma pilha de discos moleculares. (Seção 12.1)

fase líquida cristalina esmética Cristal líquido no qual as moléculas estão alinhadas ao longo de seus eixos longos e arranjadas em camadas. Existem vários tipos de fases esméticas. (Seção 12.1)

fase líquida cristalina nemática Cristal líquido no qual as moléculas estão alinhadas no mesmo sentido ao longo de seus eixos longos, mas cujas pontas estão desalinhadas. (Seção 12.1)

fator de conversão Razão que relaciona a mesma grandeza em dois sistemas de unidades; é usado para converter as unidades de medidas. (Seção 1.6)

fator de freqüência *(A)* Termo da equação de Arrhenius relacionado com a freqüência de colisão e a probabilidade de que as colisões sejam favoravelmente orientadas para a reação. (Seção 14.5)

fem-padrão, também chamada de **potencial-padrão da célula** (E^{o}_{cel}) A fem de uma célula quando todos os reagentes estão nas condições-padrão. (Seção 20.4)

ferromagnetismo Habilidade de algumas substâncias tornarem-se permanentemente imantadas. (Seção 23.7)

filmes finos Películas depositadas em um substrato que funciona como suporte para fornecer decoração ou proteção contra ataque químico ou melhorar uma propriedade desejável, tais como refletividade, condutividade elétrica, cor ou dureza. (Seção 12.6)

fissão Divisão de um núcleo grande em dois núcleos menores. (Seção 21.6)

força Empurrão ou puxada. (Seção 5.1)

força dipolo–dipolo Força que existe entre as moléculas polares. (Seção 11.2)

força eletromotriz, também chamada de **fem** ou **potencial da célula** (E_{cel}) Medida da força diretora, ou *pressão elétrica*, para que uma reação eletroquímica se complete; é medida em volts: 1 V = 1 J/C. (Seção 20.4)

força íon–dipolo Força que existe entre um íon e uma molécula polar neutra que possui um momento de dipolo permanente. (Seção 11.2)

forças de dispersão de London Forças intermoleculares resultando atrações entre dipolos induzidos. (Seção 11.2)

forças intermoleculares Forças atrativas a distâncias curta que agem entre as partículas que constituem as unidades de uma substância líquida ou sólida. Essas mesmas forças também fazem com que os gases se liquefaçam ou se solidifiquem a temperaturas baixas e altas pressões. (Capítulo 11: Introdução)

fórmula estrutural Fórmula que mostra não apenas o número e os tipos de átomos na molécula, mas também o arranjo deles. (Seção 2.6)

fórmula mínima (fórmula mais simples) Fórmula química que mostra os tipos de átomos e seus números relativos em uma substância. (Seção 2.6)

fórmula molecular Fórmula química que indica o número real de átomos de cada elemento em uma molécula de uma substância. (Seção 2.6)

fórmula química Notação que usa os símbolos químicos com índices numéricos inferiores para transmitir as proporções relativas de átomos dos diferentes elementos em uma substância. (Seção 2.6)

fotodissociação Quebra de uma molécula em dois ou mais fragmentos neutros como resultado da absorção de luz. (Seção 18.2)

fotoionização Perda de um elétron de um átomo ou molécula pela absorção de luz. (Seção 18.2)

fóton Partícula minúscula de energia radiante; um fóton de luz com freqüência ν tem uma energia igual a $h\nu$. (Seção 6.2)

fotossíntese Processo que ocorre nas folhas das plantas em que a energia é usada para converter o dióxido de carbono e a água em carboidratos e oxigênio. (Seção 24.2)

fração em quantidade de matéria Razão entre a quantidade de matéria de um componente da mistura e a quantidade de matéria total de todos os componentes. (Seção 10.6)

freqüência Número de vezes por segundo que um comprimento de onda completo passa por um determinado ponto. (Seção 6.1)

função de estado Propriedade de um sistema que é determinada pelo estado ou condição do sistema e não através de como ele chegou a tal estado; seu valor é fixado quando a temperatura, pressão, composição e forma física são especificadas; P, V, T, E e H são funções de estado. (Seção 5.2)

função de onda Descrição matemática de um estado de energia permitido (um orbital) para um elétron no modelo da mecânica quântica do átomo; ela é geralmente simbolizada pela letra grega ψ. (Seção 6.5)

fusão União de dois núcleos leves para formar um núcleo mais massivo. (Seção 21.6)

gás Matéria que não tem volume nem forma fixas; ela assume o volume e a forma do seu recipiente. (Seção 1.2)

gás ideal Gás hipotético cujo comportamento de pressão, volume e temperatura é descrito pela equação do gás ideal. (Seção 10.4)

gás natural Mistura natural de compostos hidrocarbonetos gasosos constituídos de hidrogênio e carbono. (Seção 5.8)

gases nobres Membros do grupo 8A da tabela periódica. (Seção 7.8)

geometria molecular Arranjo no espaço dos átomos de uma molécula. (Seção 9.2)

glicogênio Nome geral dado a um grupo de polissacarídeos de glicose que são sintetizados nos mamíferos e usados para armazenar energia dos carboidratos. (Seção 25.10)

glicose Aldeído polidroxílico cuja fórmula é $CH_2OH(CHOH)_4CHO$; é o monossacarídeo mais importante. (Seção 25.10)

gray (Gy) Unidade SI para a dose de radiação, corresponde à absorção de 1 J de energia por quilograma de tecido; 1 Gy = 100 rads. (Seção 21.9)

grupo Elementos que estão na mesma coluna da tabela periódica; os elementos no mesmo grupo ou família exibem similaridades nos seus comportamentos químicos. (Seção 2.5)

grupo alquil Grupo formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano. (Seção 25.3)

grupo carbonílico A ligação dupla $C=O$, um aspecto característico de vários grupos funcionais, tais como cetonas e aldeídos. (Seção 25.6)

grupo funcional Grupo de átomos que fornece propriedades químicas características a um composto orgânico. (Seção 25.1)

halogênio Membro do grupo 7A da tabela periódica. (Seção 7.8)

hélice alfa (α) Estrutura proteica na qual a proteína está em espiral na forma de uma hélice, com ligações de hidrogênio entre os gru-

pos C ═ O e N — H em voltas adjacentes. (Seção 25.9)

hélice dupla Estrutura de DNA que envolve o enrolamento de duas cadeias de polinucleotídeos DNA juntas em forma de hélice. As duas fitas da hélice dupla são complementares, uma vez que as bases orgânicas são mantidas unidas para interação de ligação de hidrogênio. (Seção 25.11)

hemoglobina Proteína que contém ferro e que é responsável pelo transporte de oxigênio no sangue. (Seção 18.4)

hibridização Mistura de diferentes tipos de orbitais atômicos para produzir um conjunto de orbitais híbridos equivalentes. (Seção 9.5)

hidratação Solvatação quando o solvente é a água. (Seção 13.1)

hidretos iônicos Compostos formados quando o hidrogênio reage com metais alcalinos e metais alcalinos terrosos mais pesados (Ca, Sr e Ba); esses compostos contêm o íon hidreto, H^-. (Seção 22.2)

hidretos metálicos Compostos formados quando o hidrogênio reage com metais de transição; esses compostos contêm o íon hidreto, H^-. (Seção 22.2)

hidretos moleculares Compostos formados quando o hidrogênio reage com não-metais e metalóides. (Seção 22.2)

hidrocarbonetos Compostos constituídos apenas de carbono e hidrogênio. (Seção 2.9)

hidrocarbonetos aromáticos Compostos hidrocarbonetos que contêm um arranjo cíclico plano de átomos de carbono unidos tanto por ligações σ quanto π deslocalizadas. (Seção 25.2)

hidrofílico Atração pela água. (Seção 13.6)

hidrofóbico Repulsão pela água. (Seção 13.6)

hidrólise Reação de alguns íons com a água. Quando um cátion ou ânion reage com a água, ele muda o pH. (Seção 16.9)

hidrometalurgia Processo no qual o metal é extraído de seus minérios por meio de reações aquosas. (Seção 23.3)

hipótese Tentativa de explicação de uma série de observações ou de uma lei natural. (Seção 1.3)

hipótese de Avogadro Afirmativa de que volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão contêm números iguais de moléculas. (Seção 10.3)

indicador Substância adicionada a uma solução para indicar, através de uma variação de cor, o ponto no qual o soluto adicionado reagiu com todo o soluto presente na solução. (Seção 4.6)

inter-halogênios Compostos formados por átomos de halogênio diferentes. Os exemplos incluem IBr e BrF_3. (Seção 22.4)

intermediário Substância formada em uma etapa elementar de um mecanismo de várias etapas e consumida em outra etapa; ela não é nem um reagente nem um produto na reação total. (Seção 14.6)

íon Átomo ou grupo de átomos (íon poliatômico) carregados eletricamente; os íons podem ser carregados positiva ou negativamente, dependendo se os elétrons são perdidos (positivo) ou ganhos (negativo) pelos átomos. (Seção 2.7)

íon complexo (complexo) Conjunto de um íon metálico e as bases de Lewis (ligantes) ligadas a ele. (Seções 17.5 e 24.1)

íon hidreto Íon formado pela adição de um elétron ao átomo de hidrogênio: H^-. (Seção 7.7)

íon hidrônio (H_3O^+) Forma predominante do próton em solução aquosa. (Seção 16.2)

íon poliatômico Grupo de dois ou mais átomos carregados eletricamente. (Seção 2.7)

íons espectadores Íons que passam através de uma reação sem mudar e que aparecem em ambos os lados da equação iônica completa. (Seção 4.2)

isômeros Compostos cujas moléculas têm a mesma composição mas diferentes estruturas. (Seção 24.4)

isômeros de esfera de coordenação Isômeros estruturais de compostos de coordenação nos quais os ligantes na esfera de coordenação se diferem. (Seção 24.4)

isômeros de ligação Isômeros estruturais de compostos de coordenação nos quais um ligante coordena-se de duas maneiras diferentes ao metal. (Seção 24.4)

isômeros estruturais Compostos que possuem a mesma fórmula, mas diferem nos arranjos de ligação dos átomos. (Seção 24.4)

isômeros geométricos Compostos com o mesmo tipo e número de átomos e as mesmas ligações químicas, mas diferentes arranjos espaciais. (Seções 24.4 e 25.4)

isômeros óticos Enantiômeros nos quais as duas formas do composto são imagens especulares não superponíveis. (Seção 24.4)

isótopos Átomos do mesmo elemento com diferentes números de nêutrons e de massas. (Seção 2.3)

joule (J) Unidade SI de energia, que equivale a 1 kg m^2/s^2. Uma unidade relacionada é a caloria: 4,184 J = cal. (Seção 5.1)

lantanídeo (terra rara) Elemento no qual o subnível 4*f* se encontra preenchido. (Seção 6.8)

lei científica Afirmativa verbal concisa ou uma equação matemática que resume uma grande variedade de observações e experiências. (Seção 1.3)

lei da conservação de massa Lei científica que afirma que a massa total dos produtos de uma reação química é a mesma que a massa total dos reagentes, logo a massa permanece constante durante a reação. (Capítulo 3: Introdução)

lei das proporções definitivas Lei que afirma que a composição elementar de uma substância pura é sempre a mesma, independentemente de sua fonte; também chamada de **lei da composição constante**. (Seção 1.2)

lei de ação da massa Lei que expressa a relação entre as concentrações dos reagentes e produtos presentes no equilíbrio em qualquer reação. (Seção 15.2)

lei de Avogadro Lei que afirma que o volume de um gás mantido à temperatura e pressão constantes é diretamente proporcional à quantidade do gás. (Seção 10.3)

lei de Beer Luz absorvida por uma substância (A) que é igual ao produto entre a sua constante de absortividade molar (a), o comprimento do caminho através do qual a luz passa (b) e a concentração molar da substância (c): $A = abc$. (Seção 14.2)

lei de Boyle Lei que afirma que à temperatura constante o produto do volume pela pressão de uma determinada quantidade de gás é uma constante. (Seção 10.3)

lei de Charles Lei que afirma que à pressão constante o volume de uma determinada quantidade de gás é proporcional à temperatura absoluta. (Seção 10.3)

lei de Dalton das pressões parciais Lei que afirma que a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões que cada gás exerceria se ele estivesse sozinho. (Seção 10.6)

lei de Graham Lei que afirma que a velocidade de efusão de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molecular. (Seção 10.8)

lei de Henry Lei que afirma que a solubilidade de um gás em uma solução, S_g, é proporcional à pressão do gás sobre a solução: $S_g = kP_g$. (Seção 13.3)

lei de Hess Lei que estabelece que o calor liberado em um determinado processo pode ser expresso pela soma dos calores das etapas individuais que o constituem. (Seção 5.6)

lei de Raoult Lei que afirma que a pressão parcial de um solvente sobre uma solução, P_A, é determinada pela pressão de vapor do solvente puro, P_A^0, vezes a fração em quantidade de matéria de um solvente na solução; $P_A = X_A P_A^0$. (Seção 13.5)

lei de velocidade Equação que relaciona a velocidade de reação às concentrações dos reagentes (e algumas vezes dos produtos também). (Seção 14.3)

levorrotatório, **levo** ou ***l*** Termo usado para rotular uma molécula quiral que gira o plano de polarização da luz para a esquerda (sentido anti-horário). (Seção 24.4)

liga Substância que possui as propriedades características de um metal e que contém mais do que um elemento. Geralmente existe um componente metálico principal, com outros elementos presentes em quantidades menores. As ligas podem ser homogêneas ou heterogêneas em natureza. (Seção 23.6)

liga de solução Liga homogênea que possui seus componentes distribuídos uniformemente. (Seção 23.6)

liga heterogênea Liga na qual os componentes não estão distribuídos uniformemente; em vez disso, estão presentes em duas ou mais fases distintas com composições características. (Seção 23.6)

ligação covalente Ligação formada entre dois ou mais átomos através de compartilhamento de elétrons. (Seção 8.1)

ligação covalente apolar Ligação covalente na qual os elétrons são compartilhados igualmente entre dois átomos. (Seção 8.4)

ligação covalente polar Ligação na qual os elétrons não estão igualmente compartilhados. (Seção 8.4)

ligação cruzada Formação de ligações entre cadeias de polímeros. (Seção 12.2)

ligação de hidrogênio Ligação que resulta das atrações intermoleculares entre moléculas que contêm hidrogênio ligado a um elemento eletronegativo. Os exemplos mais importantes envolvem o oxigênio, o nitrogênio ou o flúor. (Seção 11.2)

ligação dupla Ligação covalente que envolve dois pares de elétrons. (Seção 8.3)

ligação iônica Ligação entre íons com cargas opostas. Os íons são formados a partir de átomos pela transferência de um ou mais elétrons. (Seção 8.1)

ligação múltipla Ligação que envolve dois ou mais pares de elétrons. (Seção 8.3)

ligação peptídica Ligação formada por uma reação de condensação entre dois aminoácidos. (Seção 25.9)

ligação pi (π) Ligação covalente na qual a densidade eletrônica está concentrada acima e abaixo da linha unindo os átomos ligados. (Seção 9.6)

ligação química Força atrativa que existe entre átomos em uma molécula. (Seção 8.1)

ligação sigma (σ) Ligação covalente na qual a densidade eletrônica está concentrada ao longo do eixo internuclear. (Seção 9.6)

ligação simples Ligação covalente que envolve um par de elétrons. (Seção 8.3)

ligação tripla Ligação covalente que envolve três pares de elétrons. (Seção 8.3)

ligações metálicas Ligações nas quais os elétrons estão relativamente livres para moverem-se através da estrutura tridimensional. (Seção 8.1)

ligante Íon ou molécula que se coordena a um átomo metálico ou a um íon metálico para formar um complexo. (Seção 24.1)

ligante bidentado Ligante no qual dois átomos coordenativos estão ligados ao metal. (Seção 24.2)

ligante monodentado Ligante que se une ao íon metálico através de um único átomo doador. Ele ocupa apenas uma posição na esfera de coordenação. (Seção 24.2)

ligante polidentado Ligante no qual dois ou mais átomos doadores podem coordenar-se ao mesmo íon metálico. (Seção 24.2)

líquido Matéria que tem um volume definido mas sem forma específica. (Seção 1.2)

líquidos imiscíveis Líquidos que não se misturam. (Seção 13.3)

litosfera Aquela parte do nosso ambiente que consiste da Terra sólida. (Seção 23.1)

lixiviação Dissolução seletiva de um mineral desejado passando uma solução reagente aquosa através dele. (Seção 23.3)

massa Medida da quantidade de material em um objeto. Em unidades de SI, a massa é medida em quilogramas. (Seção 1.4)

massa atômica Massa média dos átomos de um elemento em unidades de massa atômica; ela é numericamente igual à massa em gramas de 1 mol do elemento. (Seção 2.4)

massa crítica Quantidade mínima de material necessária para manter uma reação em cadeia. (Seção 21.7)

massa molar Massa de 1 mol de uma substância em gramas; ela é numericamente igual à massa molecular em unidades de massa atômica. (Seção 3.4)

massa molecular Soma das massas atômicas de cada átomo em sua fórmula química. (Seção 3.3)

massa supercrítica Quantidade de material desintegrável maior do que a massa crítica. (Seção 21.7)

matéria Qualquer coisa que ocupa espaço e tem massa; o material físico do universo. (Seção 1.1)

mecanismo de reação Figura ou modelo em detalhes de como a reação ocorre; isto é, a ordem na qual as ligações são quebradas e formadas, e as variações nas posições relativas dos átomos à medida que a reação prossegue. (Seção 14.6)

meia-vida Tempo necessário para a concentração de uma substância reagente diminuir para a metade de seu valor inicial; o tempo necessário para a metade de uma amostra de um determinado radioisótopo decair. (Seções 14.4 e 21.4)

metais alcalinos Membros do grupo 1A na tabela periódica. (Seção 7.7)

metais alcalinos terrosos Membros do grupo 2A na tabela periódica. (Seção 7.7)

metais do bloco *f* Elementos lantanídeos e actinídeos nos quais os orbitais 4*f* ou 5*f* estão parcialmente preenchidos. (Seção 6.9)

metalóides Elementos que se localizam ao longo da linha diagonal na tabela periódica, separando os metais dos não-metais; as propriedades dos metalóides são intermediá- rias entre aquelas dos metais e dos não-metais. (Seção 2.5)

metalurgia Ciência de extração de metais a partir das fontes naturais por uma combinação de processos químicos e físicos. Ela também está preocupada com as propriedades e as estruturas de metais e ligas. (Seção 23.1)

método científico Processo geral de avançar o conhecimento científico realizando observações experimentais e formulando leis, hipóteses e teorias. (Seção 1.3)

mineral Maioria dos elementos metálicos (com exceção do ouro e do grupo da platina) encontrados na natureza em compostos inorgânicos sólidos. (Seção 23.1)

minério Fonte de um elemento ou mineral desejado, geralmente acompanhado por grandes quantidades de outros materiais, tais como areia e argila. (Seção 23.1)

miscível Líquido que se mistura em todas as proporções. (Seção 13.3)

mistura Combinação de duas ou mais substâncias na qual cada substância mantém a sua própria identidade química. (Seção 1.2)

mistura racêmica Mistura de quantidades iguais das formas dextrorrotatória e levorrotatória

de uma molécula quiral. Uma mistura racêmica não girará a luz polarizada. (Seção 24.4)

modelo de chave e fechadura Modelo de ação de enzima no qual a molécula de substrato é imaginada como se se encaixasse muito especificamente dentro do sítio ativo na enzima. Se está ligado ao sítio ativo, o substrato é de alguma forma ativado para a reação. (Seção 14.7)

modelo de colisão Teoria baseada na noção de que as moléculas devem colidir para reagir; explica os fatores que influenciam as velocidades de reação em termos da freqüência de colisões, do número de colisões com energias que excedem a energia de ativação e da probabilidade de que as colisões ocorram com orientações apropriadas. (Seção 14.5)

modelo de repulsão do par de elétrons do nível de valência (RPENV) Modelo que explica os arranjos geométricos dos pares de elétrons compartilhados e não compartilhados ao redor de um átomo central em termos de repulsões entre os pares de elétrons. (Seções 9.1 e 9.2)

mol Um mol de qualquer substância é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) de fórmulas unitárias dessa substância. Por exemplo, um mol de H_2O é $6,022 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O. (Seção 3.4)

molalidade (m) Concentração de uma solução expressa como quantidade de matéria (mols) de soluto por quilograma de solvente. (Seção 13.4)

molécula Combinação química de dois ou mais átomos. (Seções 1.1 e 2.6)

molécula diatômica Molécula composta de apenas dois átomos. (Seção 2.6)

molécula polar Molécula que possui um momento dipolo diferente de zero. (Seção 8.4)

molecularidade Número de moléculas que participam como reagentes em uma reação elementar. (Seção 14.6)

momento Produto da massa, m, e da velocidade, v, de uma partícula. (Seção 6.4)

momento de dipolo (μ) Medida da distância entre as cargas positiva e negativa nas moléculas polares. (Seção 8.4)

monômeros Moléculas com baixas massas moleculares, que podem ser unidas (polimerizadas) para formar um polímero. (Seção 12.2)

monossacarídeo Açúcar simples, geralmente com seis átomos de carbono. As unidades de monossacarídeos unidas por reações de condensação resultam na formação de polissacarídeos. (Seção 25.10)

movimento rotacional Movimento no qual a molécula inteira gira como um pião. (Seção 19.3)

movimento translacional Movimento no qual a molécula inteira move-se em um sentido definido. (Seção 19.3)

movimento vibracional Movimento dos átomos dentro de uma molécula na qual eles se movem periodicamente em direção aos outros e para longe uns dos outros. (Seção 19.3)

mudança de fase Conversão de uma substância de um estado da matéria para outro. As mudanças de fase que consideramos são fusão e congelamento (sólido $\longleftrightarrow$ líquido), sublimação e deposição (sólido $\longleftrightarrow$ gás) e vaporização e condensação (líquido $\longleftrightarrow$ gás). (Seção 11.4)

mudanças de estado Transformações de matéria de um estado para outro, por exemplo, de um gás para um líquido. (Seção 1.3)

mudanças físicas Mudanças (tais como mudanças de fase) que ocorrem sem alteração na composição química. (Seção 1.3)

mudanças químicas Veja **reações químicas**. (Seção 1.3)

não-eletrólito Substância que não se ioniza em água e conseqüentemente fornece uma solução não condutora. (Seção 4.1)

nêutron Partícula eletricamente neutra encontrada no núcleo do átomo; ela tem aproximadamente a mesma massa do próton. (Seção 2.3)

névoa fotoquímica Mistura complexa de substâncias indesejáveis produzidas pela ação da luz do sol em uma atmosfera urbana poluída. Os principais ingredientes iniciantes são óxidos de nitrogênio e substâncias orgânicas, principalmente olefinas e aldeídos. (Seção 18.4)

nível eletrônico Conjunto de orbitais que têm o mesmo valor de n. Por exemplo, os orbitais com $n = 3$ ($3s$, $3p$, $3d$) constituem o terceiro nível. (Seção 6.5)

nó Local exato de pontos em um átomo no qual a densidade eletrônica é zero. Por exemplo, o nó em um orbital $2s$ é uma superfície esférica. (Seção 6.6)

nomenclatura química Regra usada para dar nomes às substâncias. (Seção 2.8)

núcleo Parte muito densa e pequena de um átomo, carregada positivamente; é composto de prótons e nêutrons. (Seção 2.2)

núcleon Partícula encontrada no núcleo de um átomo, como o próton ou o nêutron. (Seção 21.1)

nucleotídeos Compostos formados a partir de uma molécula de ácido fosfórico, uma molécula de açúcar e uma base orgânica nitrogenada. Os nucleotídeos formam polímeros lineares chamados DNA e RNA, que estão envolvidos na síntese de proteína e na reprodução da célula. (Seção 25.11)

nuclídeo Átomo de um isótopo específico. (Seção 2.3)

número atômico Número de prótons no núcleo de um átomo de um elemento. (Seção 2.3)

número de Avogadro número de átomos de ^{12}C em exatamente 12 g de ^{12}C; é igual a $6{,}022 \times 10^{23}$. (Seção 3.4)

número de coordenação Número de átomos adjacentes aos quais um átomo está diretamente ligado. Em um complexo, o número de coordenação do íon metálico é o número de átomos doadores aos quais ele está ligado. (Seções 11.7 e 24.1)

número de massa Soma do número de prótons e nêutrons no núcleo de um átomo em particular. (Seção 2.3)

número de oxidação (estado de oxidação) Número inteiro, positivo ou negativo, atribuído a um elemento em uma molécula ou íon com base em um conjunto de regras formais; de alguma forma ele reflete o caráter positivo ou negativo de um átomo. (Seção 4.4)

número quântico magnético de spin (m_s) Número quântico associado com o spin do elétron; ele pode ter valores de $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. (Seção 6.7)

números mágicos Números de prótons e nêutrons que resultam em núcleos estáveis. (Seção 21.2)

ondas de matéria Termo usado para descrever as características ondulatórias de uma partícula. (Seção 6.4)

orbitais de valência Orbitais que contêm o mesmo número de elétrons do nível mais externo de um átomo. (Capítulo 7: Introdução)

orbital Estado de energia permitido de um elétron no modelo mecânico quântico do átomo; o termo orbital é também usado para descrever a distribuição espacial do elétron. Um orbital é definido pelos valores de três números quânticos: n, l e m_l. (Seção 6.5)

orbital híbrido Orbital que resulta da mistura de diferentes tipos de orbitais atômicos no mesmo átomo. Por exemplo, um híbrido sp^3 resulta da mistura, ou hibridização, de um orbital s e três orbitais p. (Seção 9.5)

orbital molecular Estado de energia permitido para um ou mais elétrons que podem estar espalhados entre todos os átomos de uma molécula. Um orbital molecular pode ser classificado como σ ou π, dependendo da disposição da densidade eletrônica em relação ao eixo internuclear. (Seção 9.7)

orbital molecular antiligante Orbital molecular no qual a densidade eletrônica está concentrada fora da região entre os dois núcleos dos átomos ligados. Tais orbitais, designados σ^* ou π^*, são menos estáveis (de maior energia) do que os orbitais moleculares ligantes. (Seção 9.7)

orbital molecular ligante Orbital molecular no qual a densidade eletrônica está concentrada na região internuclear. A energia de um orbital molecular ligante é mais baixa do que a energia dos orbitais atômicos separados a partir dos quais ele se forma. (Seção 9.7)

orbital molecular pi (π) Orbital molecular que concentra a densidade eletrônica em lados opostos de uma linha que passa através dos núcleos. (Seção 9.8)

orbital molecular sigma um orbital molecular no qual a densidade eletrônica está centrada ao redor de uma linha imaginária que passa pelos dois núcleo. (Seção 9.7)

ordem de ligação Número de pares de elétrons ligantes compartilhados entre os dois átomos, menos o número de pares de elétrons antiligantes: ordem de ligação = $\frac{1}{2}$ (número de elétrons ligantes – número de elétrons antiligantes). (Seção 9.7)

ordem de reação Potência à qual a concentração de um reagente é elevada em uma lei de velocidade. (Seção 14.3)

ordem total da reação Soma das ordens em relação a cada reagente na lei de velocidade. (Seção 14.3)

osmose Movimento líquido de um solvente através de uma membrana semipermeável no sentido da solução com maior concentração de soluto. (Seção 13.5)

osmose inversa Processo pelo qual as moléculas de água passam sob alta pressão através de uma membrana semipermeável de uma solução mais concentrada para uma menos concentrada. (Seção 18.5)

oticamente ativas Moléculas quirais assim chamadas por causa de seus efeitos na rotação do plano de polarização da luz. (Seção 24.4)

oxiácido Composto no qual um ou mais grupos OH, e possivelmente átomos de oxigênio adicionais, estão ligados ao átomo central. (Seção 16.10)

oxiânion Íon poliatômico que contém um ou mais átomos de oxigênio. (Seção 2.8)

oxidação Processo no qual uma substância perde um ou mais elétrons. (Seção 4.4)

óxido ácido (anidrido ácido) Óxido que reage com uma base para formar um sal ou com água para formar um ácido. (Seção 22.5)

óxido básico (anidrido básico) Óxido que reage com água para formar uma base ou reage com um ácido para formar um sal e água. (Seção 22.5)

ozônio Nome dado ao O_3, um alótropo do oxigênio. (Seção 7.8)

par ácido–base conjugado Um ácido e uma base, tais como a H_2O e o OH^-, que diferem apenas na presença ou ausência de um próton. (Seção 16.2)

par ligante Em uma estrutura de Lewis, par de elétrons que é compartilhado por dois átomos. (Seção 9.2)

par não-ligante De acordo com a estrutura de Lewis é um par de elétrons atribuído completamente a um átomo; também chamado de par solitário. (Seção 9.2)

paramagnetismo Propriedade que uma substância possui quando contém um ou mais elétrons desemparelhados. Uma substância paramagnética é puxada para dentro de um campo magnético. (Seção 9.8)

partes por bilhão (ppb) Concentração de uma solução em gramas de soluto por 10^9 (bilhão) de gramas de solução; equivale a 1 micrograma de soluto por litro de solução para soluções aquosas. (Seção 13.4)

partes por milhão (ppm) Concentração de uma solução em gramas de soluto por 10^6 (milhão) de gramas de solução; equivale a 1 miligrama de soluto por litro de solução para soluções aquosas. (Seção 13.4)

partículas alfa Partículas que são idênticas ao núcleo de hélio-4 e que consistem de dois prótons e dois nêutrons, símbolo ^4_2He ou $^4_2\alpha$. (Seção 21.1)

partículas beta Elétrons energéticos emitidos do núcleo; símbolo $^{0}_{-1}e$. (Seção 21.1)

partículas subatômicas Partículas menores que um átomo. Por exemplo: prótons, nêutrons e elétrons. (Seção 2.2)

pascal (Pa) Unidade SI de pressão: $1\ Pa = N/m^2$. (Seção 10.2)

perda de massa Diferença entre a massa de um núcleo e as massas totais dos núcleons individuais que ele contém. (Seção 21.6)

peso fórmula ou **massa molecular** A massa da coleção de átomos representados por uma fórmula química. Por exemplo, a massa molecular do NO_2 (46,0 *u*) é a soma das massas de um átomo de nitrogênio e de dois átomos de oxigênio. (Seção 3.3)

petróleo Combustível natural constituído de centenas de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. (Seção 5.8)

pH O log negativo na base 10 da concentração do íon hidrogênio hidratado: $pH = -\log[H^+]$. (Seção 16.4)

pilha de concentração Célula voltaica que contém o mesmo eletrólito e os mesmos materiais eletrólitos, tanto no compartimento do anodo quanto no do catodo. A fem da célula é derivada de uma diferença de concentrações das soluções dos mesmos eletrólitos nos compartimentos. (Seção 20.6)

pirometalurgia Processo no qual o calor converte um mineral em um minério e de uma forma química para outra e, eventualmente, para o metal livre. (Seção 23.2)

plástico Material que pode ser modelado em formas específicas através da aplicação de calor e pressão. (Seção 12.2)

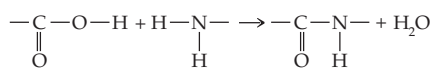
plásticos termocurados Plásticos que, uma vez modelados por processos químicos, não podem ser remodelados facilmente. (Seção 12.2)

polaridade de ligação Medida de quão igualmente os elétrons estão compartilhados entre dois átomos em uma ligação química. (Seção 8.4)

polarizabilidade Facilidade com que a distribuição de cargas em um átomo ou em uma molécula pode ser distorcida por um campo elétrico externo. (Seção 11.2)

polimerização por adição Polimerização que ocorre através do acoplamento entre monômeros, com nenhum outro produto formado na reação. (Seção 12.2)

polimerização por condensação Polimerização na qual uma molécula pequena (como a molécula de água) é quebrada a partir da união de duas outras moléculas para a formação de uma maior, como, por exemplo, a reação entre um ácido orgânico e uma função amida:

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-H + H-\underset{\underset{H}{|}}{N}- \longrightarrow -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}- + H_2O$$

(Seção 12.2)

polímero Molécula grande de alta massa molecular, formada pela união, ou polimerização, de um grande número de moléculas de baixa massa molecular. As moléculas individuais que formam o polímero são chamadas de monômeros. (Seção 12.2)

polipeptídeo Polímero formado pela união de muitos aminoácidos por ligações peptídicas. (Seção 25.9)

polissacarídeo Substância constituída de várias unidades de monossacarídeos. (Seção 25.10)

ponto de ebulição normal Ponto de ebulição a 1 atm de pressão. (Seção 11.5)

ponto de equivalência Ponto em uma titulação no qual o soluto adicionado reage completamente com o soluto presente na solução. (Seção 4.6)

ponto de fusão normal Ponto de fusão a 1 atm de pressão. (Seção 11.6)

ponto triplo Temperatura na qual as fases sólida, líquida e gasosa coexistem no equilíbrio. (Seção 11.6)

porcentagem em massa Massa em gramas de soluto em cada 100 g de solução. (Seção 13.4)

porfirina Complexo derivado da molécula de porfina. (Seção 24.2)

pósitron Partícula com a mesma massa de um elétron, mas com uma carga positiva; símbolo $^{0}_{1}e$. (Seção 21.1)

potencial-padrão de redução (E^{o}_{red}) Potencial de uma semi-reação de redução sob condições-padrão, medido em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio. Um potencial-padrão de redução é também chamado de um **potencial-padrão de eletrodo**. (Seção 20.4)

precipitado Sólido insolúvel que se forma, e se separa, em uma solução. (Seção 4.2)

precisão Grau de proximidade entre várias medidas de grandeza. (Seção 1.5)

pressão Medida de força exercida em uma unidade de área. Em química, a pressão geralmente é expressa em unidades de atmosferas (atm) ou torr: 760 torr = 1 atm; em unidades de SI, a pressão é expressa em pascals (Pa). (Seção 10.2)

pressão atmosférica padrão Pressão típica ao nível do mar, com valores como 760 torr ou, em unidades SI, 101,325 kPa. (Seção 10.2)

pressão crítica Pressão na qual um gás na sua temperatura crítica é convertido para um estado líquido. (Seção 11.4)

pressão de vapor Pressão exercida por um vapor no equilíbrio com as suas fases líquida ou sólida. (Seção 11.5)

pressão osmótica Pressão que deve ser aplicada a uma solução para parar a osmose do solvente puro para a solução. (Seção 13.5)

pressão parcial Pressão exercida por um componente em particular de certa mistura de gases. (Seção 10.6)

primeira lei da termodinâmica Afirmativa de que a energia é conservada em qualquer processo. Podemos expressar a lei de várias maneiras. Uma das expressões mais úteis é a que a variação na energia interna, ΔE, de um sistema, em qualquer processo, é igual ao calor, q, adicionado ao sistema, mais o trabalho, w, realizado pela vizinhança: $\Delta E = q + w$. (Seção 5.2)

princípio da exclusão de Pauli Regra que afirma que dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos números quânticos (n, l, m_l e m_s). Como uma conseqüência desse princípio, não pode existir mais do que dois elétrons em qualquer orbital atômico. (Seção 6.7)

princípio da incerteza Princípio que afirma que existe uma incerteza inerente na precisão com a qual podemos especificar simultaneamente a posição e o momento de uma partícula. Essa incerteza é significativa apenas para partículas extremamente pequenas, tais como os elétrons. (Seção 6.4)

princípio de Le Châtelier Lei que afirma que quando perturbamos um sistema em equilíbrio químico, as concentrações relativas de reagentes e produtos deslocam-se de forma a neutralizar o efeito do distúrbio. (Seção 15.6)

processo calcário-barrilha Método para a remoção de íons Mg^{2+} e Ca^{2+} da água, para reduzir a sua dureza. As substâncias adicionadas à água são calcário, CaO [ou cal apagada, $Ca(OH)_2$], e cinzas de barrilha, Na_2CO_3, em quantidades determinadas pelas concentrações de íons não desejáveis. (Seção 18.6)

processo de Bayer Processo hidrometalúrgico para a purificação da bauxita na recuperação do alumínio. (Seção 23.3)

processo de Haber Sistema catalisador e condições de temperatura e pressão desenvolvidas por Fritz Haber e colaboradores para a formação de NH_3 a partir de N_2 e H_2. (Seção 15.1)

processo de Hall Processo usado para obter alumínio por eletrólise de Al_2O_3 dissolvido em criolita fundida, Na_3AlF_6. (Seção 23.4)

processo de Ostwald Processo industrial usado para fabricar ácido nítrico a partir da amônia. O NH_3 é oxidado cataliticamente pelo O_2 para formar NO; o NO no ar é oxidado a NO_2; o HNO_3 é formado em uma reação de desproporcionamento quando o NO_2 se dissolve em água. (Seção 22.7)

processo endotérmico Processo no qual um sistema absorve calor da sua vizinhança. (Seção 5.2)

processo espontâneo Processo que é capaz de proceder em um determinado sentido, como escrito ou descrito, sem necessidade de ser dirigido por uma fonte de energia externa. Um processo pode ser espontâneo mesmo que ele seja muito lento. (Seção 19.1)

processo exotérmico Processo no qual um sistema libera calor para a sua vizinhança. (Seção 5.2)

processo irreversível Um processo que não é reversível. Quando um sistema não pode retornar a seu estado inicial pelo mesmo caminho. Qualquer processo espontâneo é irreversível na prática. (Seção 19.1)

processo reversível Processo que pode ir para a frente ou para trás entre os estados ao longo de caminhos exatamente iguais; um sistema no equilíbrio é reversível porque ele pode ser revertido através de uma modificação infinitesimal de uma variável como a temperatura. (Seção 19.1)

processo sol-gel Processo no qual partículas extremamente pequenas (0,003 a 0,1 μm em diâmetro) e de tamanho uniforme são produzidas em uma série de etapas químicas seguidas de aquecimento controlado. (Seção 12.4)

produto Substância produzida em uma reação química; ela aparece à direita da seta em uma equação química. (Seção 3.1)

propriedade extensiva Propriedade que depende da quantidade de material considerada; por exemplo, massa ou volume. (Seção 1.3)

propriedade intensiva Propriedade que é independente da quantidade de material considerado; por exemplo, densidade. (Seção 1.3)

propriedades coligativas Propriedades de um solvente (abaixamento da pressão de vapor, abaixamento do ponto de congelamento, elevação do ponto de ebulição, pressão osmótica) que dependem da concentração total das partículas de soluto presentes. (Seção 13.5)

propriedade físicas propriedades que podem ser medidas sem que haja mudança na composição de uma substância, como, por exemplo, cor e ponto de congelamento

propriedades químicas Propriedades que descrevem a composição de uma substância e as suas reatividades; como a substância reage ou se transforma em outra substância. (Seção 1.3)

proteção catódica Meio de proteger um metal contra a corrosão, tornando-o catodo em uma célula voltaica. Isso pode ser atingido ligando-se um metal mais facilmente oxidado, o qual funciona como um anodo, ao metal a ser protegido. (Seção 20.8)

proteína Biopolímero formado de aminoácidos. (Seção 25.9)

prótio Isótopo mais comum do hidrogênio. (Seção 22.2)

próton Partícula subatômica carregada positivamente encontrada no núcleo de um átomo. (Seção 2.3)

quantum Menor quantidade de energia que pode ser absorvida ou emitida como radiação eletromagnética. (Seção 6.2)

química Disciplina científica que trata da composição, das propriedades e das transformações da matéria. (Capítulo 1: Introdução)

química orgânica Estudo de compostos que contêm carbono; geralmente possui ligações carbono—carbono. (Seção 2.9 e Capítulo 25: Introdução)

química verde Química que promove o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos compatíveis com a saúde humana e que preservam o meio ambiente. (Seção 18.7)

quiral Termo que descreve uma molécula ou um íon que não pode ser superposto com a sua imagem especular. (Seções 24.4 e 25.7)

quociente de reação (Q) Valor que é obtido quando as concentrações de reagentes e produtos são inseridas na expressão de equilíbrio. Se as concentrações encontram-se em equilíbrio, $Q = K$, caso contrário, $Q \neq K$. (Seção 15.5)

rad Medida de energia absorvida a partir da radiação pelo tecido ou outro material biológico; 1 rad = transferência de 1×10^{-2} J de energia por quilograma de material. (Seção 21.9)

radiação eletromagnética (energia radiante) Forma de energia que tem características de ondas e que se propaga através do vácuo com uma velocidade característica de $3{,}00 \times 10^{8}$ m/s. (Seção 6.1)

radiação gama Radiação eletromagnética energética que exala de um núcleo de um átomo radioativo. (Seção 21.1)

radiação ionizante Radiação que tem energia suficiente para remover um elétron de uma molécula, ionizando-a conseqüentemente. (Seção 21.9)

radiação não-ionizante Radiação que não tem energia suficiente para remover um elétron de uma molécula. (Seção 21.9)

radical livre Substância com um ou mais elétrons desemparelhados. (Seção 21.9)

radioatividade Desintegração espontânea de um núcleo atômico instável com emissão acompa-

nhante de radiação. (Seção 2.2 e Capítulo 21: Introdução)

radioisótopo Átomos que possuem nuclídeos radioativos. (Seção 21.1)

radionuclídeo Nuclídeo radioativo. (Seção 21.1)

raio atômico Estimativa do tamanho de um átomo. Veja **raio atômico covalente**. (Seção 7.3)

raio atômico covalente Raio de um átomo com base na distância que separa os núcleos dos átomos quando eles estão quimicamente ligados. (Seção 7.3)

raios catódicos Feixes de elétrons que são produzidos quando uma alta voltagem é aplicada aos eletrodos em um tubo evacuado. (Seção 2.2)

rastreador radioativo Radioisótopo que pode ser usado para rastrear o caminho de um elemento. (Seção 21.5)

reação bimolecular Reação elementar que envolve duas moléculas. (Seção 14.6)

reação de adição Reação na qual um reagente adiciona-se a dois átomos de carbono de uma ligação múltipla carbono–carbono. (Seção 25.4)

reação de combinação Reação química na qual duas ou mais substâncias combinam-se para formar um único produto. (Seção 3.2)

reação de combustão Reação rápida que produz chama; a maioria das reações de combustão envolve o oxigênio como reagente, como, por exemplo, a queima de um palito de fósforo. (Seção 3.2)

reação de decomposição Reação química na qual um único composto reage para fornecer dois ou mais produtos. (Seção 3.2)

reação de deslocamento Reação na qual um elemento reage com um composto, causando deslocamento de um íon. (Seção 4.4)

reação de dupla troca (metátese) Reação entre compostos na qual íons positivos e negativos parecem trocar contra-íons. (Seção 4.2)

reação de metátese (dupla troca) Reação na qual duas substâncias reagem através de uma troca entre seus íons componentes: $AX + BY \longrightarrow AY + BX$. As reações de precipitação e de neutralização ácido–base são exemplos de reações de metátese. (Seção 4.2)

reação de neutralização Reação na qual um ácido e uma base reagem em quantidades estequiométricas equivalentes; a reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz água e um sal. (Seção 4.3)

reação de oxirredução Reação química na qual os estados de oxidação de certos átomos variam. (Capítulo 20: Introdução)

reação de precipitação Reação que resulta na formação de um produto insolúvel. (Seção 4.2)

reação de primeira ordem Reação na qual a velocidade depende da concentração de um único reagente elevado à primeira potência. (Seção 14.4)

reação de segunda ordem Reação na qual a ordem de reação total (a soma dos expoentes dos termos de concentração) na lei de velocidade é 2. (Seção 14.4)

reação em cadeia Série de reações nas quais uma reação inicia a próxima. (Seção 21.7)

reação redox (oxirredução) Reação na qual determinados átomos sofrem variações nos estados de oxidação. Se a substância aumenta no estado de oxidação, ela é oxidada; se a substância diminui no estado de oxidação, ela é reduzida. (Capítulo 20: Introdução e Seção 20.1)

reação termolecular Reação que envolve três moléculas. (Seção 14.6)

reação termonuclear ou **reação de fusão** Reações nas quais se utilizam altas temperaturas para se obter energia. (Seção 21.8)

reação unimolecular Reação elementar que envolve uma molécula única. (Seção 14.6)

reações de eletrólise Reação na qual uma reação redox não espontânea é realizada pela passagem de corrente sob um potencial elétrico externo suficiente. Os dispositivos nos quais as reações de eletrólise ocorrem são chamados de células eletrolíticas. (Seção 20.9)

reações de substituição Reações nas quais um átomo (ou grupo de átomos) substitui outro átomo (ou grupo) em uma molécula; as reações de substituição são típicas dos alcanos e hidrocarbonetos aromáticos. (Seção 25.4)

reações químicas Processos nos quais uma ou mais substâncias são convertidas em outras substâncias; também chamados de **mudanças químicas**. (Seção 1.3)

reagente Substância de partida em uma reação química; aparece à esquerda da seta em uma equação química. (Seção 3.1)

reagente limitante Reagente presente em menor quantidade estequiométrica em uma mistura de reagentes; a quantidade de produto que pode ser formada é limitada pelo consumo completo do reagente limitante. (Seção 3.7)

rede cristalina Rede tridimensional de pontos, em que cada um re-

presenta uma vizinhança idêntica no cristal. (Seção 11.7)

redução Processo no qual uma substância ganha um ou mais elétrons. (Seção 4.4)

refinamento Processo de conversão de uma forma impura de um metal em uma substância mais estável de composição bem definida. Por exemplo, o ferro gusa bruto do alto-forno é refinado em um conversor para produzir aço de composições desejadas. (Seção 23.2)

regra de Hund Regra que afirma que os elétrons ocupam orbitais degenerados para maximizar o número de elétrons com o mesmo spin. Ou seja, cada orbital tem um elétron colocado nele antes de ocorrer o emparelhamento de elétrons nos orbitais. Observe que essa regra aplica-se apenas aos orbitais que são degenerados, o que significa que eles têm a mesma energia. (Seção 6.8)

regra do octeto Regra que afirma que os átomos ligados tendem a possuir ou compartilhar um total de oito elétrons no nível de valência. (Seção 8.1)

rem Medida do dano biológico provocado pela radiação; rems = rads × EBR. (Seção 21.9)

rendimento percentual Razão entre o rendimento real (experimental) de um produto e o seu rendimento teórico (calculado), multiplicado por 100. (Seção 3.7)

rendimento teórico Quantidade de produto que se obtém quando todo o reagente limitante foi consumido. (Seção 3.7)

sal Composto iônico formado pela substituição de um ou mais H^+ de um ácido por outros cátions. (Seção 4.3)

salinidade Medida do conteúdo de sal da água do mar, da salmoura ou água salobra. Ela é igual à massa em gramas dos sais dissolvidos presentes em 1 kg de água do mar. (Seção 18.5)

saponificação Hidrólise de um éster na presença de uma base. (Seção 25.6)

segunda lei da termodinâmica Afirmação segundo a qual existe um sentido para o caminho no qual os eventos ocorrem na natureza. Quando um processo ocorre espontaneamente em um sentido, ele é não espontâneo no sentido inverso. É possível afirmar a segunda lei de muitas formas diferentes, mas todas elas relacionam-se com a mesma idéia sobre espontaneidade. Uma das sentenças mais comuns no contexto químico é que em qualquer processo espontâneo a entropia do universo aumenta. (Seção 19.2)

semi-reação Equação para uma oxidação ou uma redução que mostra explicitamente os elétrons envolvidos [por exemplo, $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$]. (Seção 20.2)

série de atividade Lista de metais em ordem decrescente de facilidade de oxidação. (Seção 4.4)

série de desintegração nuclear Série de reações nucleares que começa com um núcleo instável e termina com um núcleo estável. Também chamada de **série de radioatividade**. (Seção 21.2)

série de radioatividade Veja **série de desintegração nuclear**. (Seção 21.2)

série espectroquímica Lista de ligantes arranjados em ordem de suas habilidades de desdobrar as energias dos orbitais *d* (usando a terminologia do modelo do campo cristalino). (Seção 24.6)

série isoeletrônica Série de átomos, íons ou moléculas com o mesmo número de elétrons. (Seção 7.3)

silicatos Compostos que contêm silício e oxigênio, baseados estruturalmente no tetraedro SiO_4. (Seção 22.10)

símbolo de Lewis (símbolo de pontos de elétrons) Símbolo químico para um elemento com um ponto para cada elétron de valência. (Seção 8.1)

sistema Em termodinâmica, a parte do universo que escolhemos para estudar. Devemos ser cuidadosos para declarar exatamente o que o sistema contém e quais transferências de energia ele pode ter com a sua vizinhança. (Seção 5.1)

sistema isolado Sistema que não troca energia nem matéria com a sua vizinhança. (Seção 19.2)

sistema métrico Sistema de medida usado na ciência e na maioria dos países. O metro e o grama são exemplos de unidades métricas. (Seção 1.4)

sítio ativo Sítio específico em um catalisador heterogêneo ou em uma enzima onde a catálise ocorre. (Seção 14.7)

sólido Matéria que tem forma e volume definidos. (Seção 1.2)

sólido amorfo Sólido em cujo arranjo molecular falta um padrão de faixa longa regular. (Seção 11.7)

sólidos covalentes Sólidos nos quais as unidades que constituem a rede tridimensional são unidas por ligações covalentes. (Seção 11.8)

sólido cristalino (cristal) sólido cuja organização interna de átomos, moléculas ou íons apresenta uma repetição regular em qualquer direção no sentido sólido.

sólidos iônicos Sólidos que são compostos de íons. (Seção 11.8)

sólidos metálicos Sólidos que são constituídos de átomos metálicos. (Seção 11.8)

sólidos moleculares Átomos ou moléculas unidos por forças intermoleculares; são geralmente macios. (Seção 11.8)

solubilidade Quantidade de uma substância que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente a uma determinada temperatura para formar uma solução saturada. (Seções 4.2 e 13.2)

solução Mistura de substâncias que tem composição uniforme; uma mistura homogênea. (Seção 1.2)

solução aquosa Solução na qual a água é o solvente. (Capítulo 4: Introdução)

solução ideal Solução que obedece a lei de Raoult $P_A = X_A P_A^0$. (Seção 13.5)

solução padrão Solução de concentração conhecida. (Seção 4.6)

solução saturada Solução na qual o soluto não dissolvido e o soluto dissolvido estão em equilíbrio. (Seção 13.2)

solução-tampão (tampão) Solução que sofre uma variação limitada no pH com a adição de uma pequena quantidade de ácido ou base. (Seção 17.2)

soluções insaturadas Soluções que contêm menos soluto do que a solução saturada. (Seção 13.2)

soluções supersaturadas Soluções que contêm mais soluto do que uma solução saturada possui. (Seção 13.2)

soluto Substância que é dissolvida em um solvente para formar uma solução; ele normalmente é o componente de uma solução presente em menor quantidade. (Seção 4.1)

solvatação Interação uniforme das moléculas do solvente com as do soluto. (Seção 13.1)

solvente Meio dissolvente de uma solução; ele normalmente é o componente de uma solução presente em maior quantidade. (Seção 4.1)

spin eletrônico Propriedade do elétron que faz com que ele se comporte como se fosse um minúsculo ímã. O elétron comporta-se como se ele estivesse girando em torno do seu eixo; o spin eletrônico é quantizado. (Seção 6.7)

subnível Um ou mais orbitais com o mesmo conjunto de números quânticos n e l. Por exemplo, do subnível $2p$ ($n = 2$ e $l = 1$), que é composto de três orbitais ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). (Seção 6.5)

substância pura Matéria que tem composição fixa e propriedades distintas. (Seção 1.2)

substrato Substância que sofre uma reação no sítio ativo em uma enzima. (Seção 14.7)

supercondutividade Fluxo de elétrons 'sem atrito' que ocorre quando uma substância perde toda a resistência ao fluxo de corrente elétrica. (Seção 12.5)

supercondutividade de alta temperatura Fluxo 'sem atrito' da corrente elétrica (supercondutividade) a temperaturas acima de 30 K. (Seção 12.5)

superposição Extensão na qual os orbitais atômicos em átomos diferentes compartilham a mesma região no espaço. Quando a superposição entre dois orbitais é grande, uma ligação forte pode ser formada. (Seção 9.4)

tabela periódica Organização dos elementos em ordem crescente de número atômico, com os elementos que têm propriedades similares colocados nas colunas verticais. (Seção 2.5)

temperatura crítica Temperatura mais alta na qual é possível converter a forma gasosa de uma substância para um líquido. A temperatura crítica se eleva à medida que aumenta a ordem de grandeza das forças intermoleculares. (Seção 11.4)

temperatura de transição de supercondutividade (T_c) Temperatura abaixo da qual uma substância exibe supercondutividade. (Seção 12.5)

temperatura e pressão padrão (CNTP) Definida como 0 °C e 1 atm de pressão; freqüentemente usada como condição de referência para um gás. (Seção 10.4)

tensão superficial Energia necessária para aumentar a área superficial de um líquido em quantidade unitária. (Seção 11.3)

teoria Modelo ou explicação testada dos princípios gerais de determinados fenômenos. (Seção 1.3)

teoria cinética molecular Conjunto de suposições sobre a natureza dos gases. Essas suposições, quando traduzidas para a forma matemática, produzem a equação de gás ideal. (Seção 10.7)

teoria de ligação de valência Modelo de ligação química no qual uma ligação de par de elétrons é formada entre dois átomos pela superposição de orbitais em dois átomos. (Seção 9.4)

teoria do campo cristalino Teoria que explica as cores, as propriedades magnéticas e outras propriedades dos complexos de metais de transição em termos de desdobramento das energias dos orbitais d do íon metálico através de interação eletrostática com os ligantes. (Seção 24.6)

teoria do orbital molecular Teoria que explica os estados permitidos para elétrons nas moléculas. (Seção 9.7)

terceira lei da termodinâmica Lei que afirma que a entropia de um sólido cristalino puro na temperatura do zero absoluto é zero: $S(0\ K) = 0$. (Seção 19.3)

termodinâmica estudo da energia e sua transformação.

termoplástico Material polimérico que pode ser facilmente remodelado pela aplicação de calor e pressão. (Seção 12.2)

termoquímica Estudo da energia e suas transformações. (Capítulo 5: Introdução)

titulação Processo de reação de uma solução de concentração desconhecida com uma solução de concentração conhecida (uma solução padrão). (Seção 4.6)

torr Unidade de pressão (1 torr = 1 mm Hg). (Seção 10.2)

trabalho Energia utilizada para fazer um objeto se mover contra qualquer força. (Seção 5.1)

transições *d–d* Transição de um elétron de um orbital *d* de energia mais baixa para um orbital *d* de energia mais alta. (Seção 24.6)

transmutação nuclear Conversão de um tipo de núcleo em outro. (Seção 21.3)

trítio Isótopo do hidrogênio cujo núcleo contém um próton e dois nêutrons. (Seção 22.2)

troca iônica Processo no qual os íons em uma solução são trocados por outros; a troca de um cátion de água dura, como o Ca^{2+}, por um cátion de água macia, como o Na^{+}, é usada para amaciar a água (abrandamento da água). (Seção 18.6)

troposfera Região da atmosfera terrestre que se estende da superfície até aproximadamente 12 km de altitude. (Seção 18.1)

unidade de massa atômica (*u*) Unidade baseada no valor exato de 12 *u* para a massa do isótopo de carbono que tem seis prótons e seis nêutrons no núcleo. (Seções 2.3 e 3.3)

unidades SI Sistema de unidades métricas preferenciais para uso na ciência. (Seção 1.4)

ustulação Tratamento térmico de um minério para realizar reações químicas que envolvem a atmosfera do forno. Por exemplo, um minério de sulfeto pode ser ustulado ao ar para formar um óxido metálico e SO_2. (Seção 23.2)

vapor Estado gasoso de qualquer substância que normalmente existe como líquido ou sólido. (Seção 10.1)

velocidade de reação Diminuição na concentração de um reagente ou o aumento na concentração de um produto com o tempo. (Seção 14.2)

velocidade instantânea Velocidade de reação em um momento particular em oposição à velocidade média durante um intervalo de tempo. (Seção 14.2)

velocidade média quadrática (vmq) (μ) Raiz quadrada da média das velocidades quadráticas das moléculas de gás em uma amostra gasosa. (Seção 10.7)

vidro Sólido amorfo formado pela fusão de SiO_2, CaO e Na_2O. Outros óxidos podem também ser usados para formar vidros com diferentes características. (Seção 22.10)

viscosidade Medida da resistência dos fluídos ao fluxo. (Seção 11.3)

vizinhança Em termodinâmica, tudo que se localiza fora do sistema que estudamos. (Seção 5.1)

volátil Líquidos com tendência a evaporar rapidamente. (Seção 11.5)

vulcanização Processo de ligação transversal entre as cadeias poliméricas na borracha. (Seção 12.2)

watt Unidade de potência; 1 W = 1 J/s. (Seção 20.9)

Operações matemáticas

A.1 Notação exponencial

Os números usados em química são em geral extremamente grandes ou muito pequenos. Tais números são convenientemente expressos na forma:

$$N \times 10^n$$

onde *N* é um número entre 1 e 10 e *n* é o expoente. Vejamos alguns exemplos dessa *notação exponencial*, que é também chamada *notação científica*:

1.200.000 é $1{,}2 \times 10^6$ (lê-se: "um vírgula dois vezes dez elevado a seis")
0,000604 é $6{,}04 \times 10^{-4}$ (lê-se: "seis vírgula zero quatro vezes dez elevado a menos quatro")

Um expoente positivo, como no primeiro exemplo, nos diz quantas vezes o número deve ser multiplicado por 10:

$$1{,}2 \times 10^6 = 1{,}2 \times \mathbf{10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10} \qquad \text{(seis vezes)}$$
$$= 1.200.000$$

É também conveniente pensar no expoente positivo como o número de casas decimais que a vírgula deve ser movida para a *esquerda* para obter um número maior do que 1 e menor do que 10: (movemos a vírgula três casas decimais para a esquerda e chegamos a $3.450 = 3{,}45 \times 10^3$).

Da mesma maneira, um expoente negativo pode nos dizer quantas vezes devemos dividir um número por 10:

$$6{,}04 \times 10^{-4} = \frac{6{,}04}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0{,}000604 \qquad \text{(quatro vezes)}$$

Podemos pensar no expoente negativo como o número de casas decimais que a vírgula deve ser movida para a *direita* para obter um número maior do que 1 e menor do que 10: (movemos a vírgula três casas decimais para a direita e chegamos a $0{,}0048 = 4{,}8 \times 10^{-3}$).

No sistema de notação exponencial, a cada deslocamento da vírgula para a direita o expoente *diminui* em 1:

$$4{,}8 \times 10^{-3} = 48 \times 10^{-4}$$

Similarmente, a cada deslocamento da vírgula para a esquerda o expoente *aumenta* em 1:

$$4{,}8 \times 10^{-3} = 0{,}48 \times 10^{-2}$$

Muitas calculadoras científicas têm a tecla EXP ou EE, que é usada para digitar os números em notação exponencial. Por exemplo para digitar o $5{,}8 \times 10^3$, fazemos:

[5] [·] [8] [EXP] (ou [EE]) [3]

Em algumas calculadoras, o visor mostrará 5,8, a seguir um espaço e depois 03, que é o expoente. Em outras calculadoras, um pequeno 10 é mostrado com um expoente 3.

Para digitar um expoente negativo, use a tecla +/–. Por exemplo, para digitar o número $8{,}6 \times 10^{-5}$, a seqüência de teclas é:

8	·	6	EXP	+/–	5

Quando digitar um número em notação exponencial, não tecle no 10 se a sua calculadora tiver as teclas EXP ou EE.

Ao trabalhar com expoentes, é importante lembrar-se de que $10^0 = 1$. As seguintes regras são úteis para transportar os expoentes por meio de cálculos:

1. **Adição e Subtração** Para somar ou subtrair números expressos em notação exponencial, as potências de 10 devem ser as mesmas.

$$\begin{aligned}(5{,}22 \times 10^4) + (3{,}21 \times 10^2) &= (522 \times 10^2) + (3{,}21 \times 10^2) \\ &= 525 \times 10^2 \text{ (3 algarismos significativos)} \\ &= 5{,}25 \times 10^4 \\ (6{,}25 \times 10^{-2}) - (5{,}77 \times 10^{-3}) &= (6{,}25 \times 10^{-2}) - (0{,}577 \times 10^{-2}) \\ &= 5{,}67 \times 10^{-2} \text{ (3 algarismos significativos)}\end{aligned}$$

   Quando você usar uma calculadora para somar ou subtrair, não precisa se preocupar se os números não têm os mesmos expoentes, a calculadora automaticamente se encarrega desse problema.

2. **Multiplicação e Divisão** Quando os números expressos em notação exponencial são multiplicados, os expoentes são adicionados; quando os números expressos em notação exponencial são divididos, o expoente do denominador é subtraído do expoente do numerador.

$$\begin{aligned}(5{,}4 \times 10^2)(2{,}1 \times 10^3) &= (5{,}4)(2{,}1) \times 10^{2+3} \\ &= 11 \times 10^5 \\ &= 1{,}1 \times 10^6\end{aligned}$$

$$(1{,}2 \times 10^5)(3{,}22 \times 10^{-3}) = (1{,}2)(3{,}22) \times 10^{5-3} = 3{,}9 \times 10^2$$

$$\frac{3{,}2 \times 10^5}{6{,}5 \times 10^2} = \frac{3{,}2}{6{,}5} \times 10^{5-2} = 0{,}49 \times 10^3 = 4{,}9 \times 10^2$$

$$\frac{5{,}7 \times 10^7}{8{,}5 \times 10^{-2}} = \frac{5{,}7}{8{,}5} \times 10^{7-(-2)} = 0{,}67 \times 10^9 = 6{,}7 \times 10^8$$

3. **Potências e Raízes** Quando os números expressos em notação exponencial são elevados a uma potência, os expoentes são multiplicados pela potência. Quando a raiz de números expressos em notação exponencial é extraída, os expoentes são divididos pela raiz.

$$\begin{aligned}(1{,}2 \times 10^5)^3 &= (1{,}2)^3 \times 10^{5\times3} \\ &= 1{,}7 \times 10^{15} \\ \sqrt[3]{2{,}5 \times 10^6} &= \sqrt[3]{2{,}5} \times 10^{6/3} \\ &= 1{,}3 \times 10^2\end{aligned}$$

   As calculadoras científicas geralmente têm as teclas x^2 e $\sqrt{x}$ para elevar um número ao quadrado e obter a raiz quadrada de um número, respectivamente. Para elevar um número a potências maiores ou para obter raízes maiores, muitas calculadoras têm as teclas y^x e $\sqrt[x]{y}$ (ou INV y^x). Por exemplo, para realizar a operação $\sqrt[3]{7{,}5 \times 10^{-4}}$ em uma calculadora, teclariamos $7{,}5 \times 10^{-4}$, apertaríamos a tecla $\sqrt[x]{y}$ (ou as teclas INV e y^x), teclaríamos $\sqrt{\ }$, 3 e =. O resultado é $9{,}1 \times 10^{-2}$.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 1

Efetue com a calculadora científica, quando possível, as operações:

(a) Escreva o número 0,0054 em notação exponencial

(b) $(5{,}0 \times 10^{-2}) + (4{,}7 \times 10^{-3})$

(c) $(5{,}98 \times 10^{12})(2{,}77 \times 10^{-5})$

(d) $\sqrt[4]{1{,}75 \times 10^{-12}}$

Solução **(a)** Uma vez que andamos três casas decimais para a direita para converter 0,0054 em 5,4, o expoente é –3:

$$5{,}4 \times 10^{-3}$$

As calculadoras científicas geralmente são capazes de converter números para notação exponencial usando uma ou duas teclas. Consulte o manual de instruções de sua calculadora para ver como essa operação é realizada.

(b) Para adicionar esses números à mão, devemos convertê-los em um mesmo expoente.

$$(5{,}0 \times 10^{-2}) + (0{,}47 \times 10^{-2}) = (5{,}0 + 0{,}47) \times 10^{-2} = 5{,}5 \times 10^{-2}$$

(observe que o resultado tem apenas dois algarismos significativos). Para realizar essa operação em uma calculadora, teclamos o primeiro número, apertamos a tecla +, em seguida teclamos o segundo número e apertamos a tecla =.

(c) Realizando essa operação à mão, temos

$$(5{,}98 \times 2{,}77) \times 10^{12-5} = 16{,}6 \times 10^{7} = 1{,}66 \times 10^{8}$$

Em uma calculadora científica, teclamos $5{,}98 \times 10^{12}$, pressionamos a tecla ×, teclamos $2{,}77 \times 10^{-5}$ e apertamos a tecla =.

(d) Para realizar essa operação em uma calculadora, teclamos o número, apertamos a tecla $\sqrt[x]{y}$ (ou as teclas INV e y^x), teclamos 4 e apertamos a tecla =. O resultado é $1{,}15 \times 10^{-3}$.

PRATIQUE

Faça as seguintes operações: **(a)** Escreva 67.000 em notação exponencial mostrando dois algarismos significativos; **(b)** $(3{,}378 \times 10^{-3}) - (4{,}97 \times 10^{-5})$; **(c)** $(1{,}84 \times 10^{15})/(7{,}45 \times 10^{-2})$; **(d)** $(6{,}67 \times 10^{-8})^3$.

Respostas: **(a)** $6{,}7 \times 10^{4}$; **(b)** $3{,}328 \times 10^{-3}$; **(c)** $2{,}47 \times 10^{16}$; **(d)** $2{,}97 \times 10^{-22}$.

A.2 Logaritmos

Logaritmos comuns

O logaritmo comum, ou na base 10 (abreviado como log) de qualquer número, é a potência à qual o 10 deve ser elevado para igualar o número. Por exemplo, o logaritmo comum de 1.000 (escrito log 1.000) é 3, porque 10 elevado à terceira potência é 1.000.

$$10^3 = 1.000, \text{ conseqüentemente, } \log 1.000 = 3$$

Vejamos estes exemplos:

$$\log 10^5 = 5$$

$$\log 1 = 0 \text{ (lembre-se de que } 10^0 = 1)$$

$$\log 10^{-2} = -2$$

Nesses exemplos, o logaritmo comum pode ser obtido por inspeção. Entretanto, não é possível obter o logaritmo de um número como 31,25 por inspeção. O logaritmo de 31,25 é o número x que satisfaz à seguinte relação:

$$10^x = 31{,}25$$

A maioria das calculadoras eletrônicas tem a tecla LOG, que pode ser usada para obter logaritmos. Por exemplo, podemos obter o valor de log 31,25 teclando 31,25 e pressionando a tecla LOG. Teremos o seguinte resultado:

$$\log 31{,}25 = 1{,}4949$$

Observe que 31,25 é maior do que 10 (10^1) e menor do que 100 (10^2). O valor para o log 31,25 está entre log 10 e log 100, isto é, entre 1 e 2.

Algarismos significativos e logaritmos comuns

Para o logaritmo comum de uma grandeza medida, o número de dígitos após a vírgula é igual ao número de algarismos significativos no número original. Por exemplo, se 23,5 é uma grandeza medida (três algarismos significativos), então log 23,5 = 1,371 (três algarismos significativos depois da vírgula).

Antilogaritmos

O processo de determinação do número que corresponde a um logaritmo é conhecido como obtenção de um *antilogaritmo*. É o processo inverso ao de obtenção de um logaritmo. Por exemplo, vimos anteriormente que log 23,5 = 1,371. Isso significa que o antilogaritmo de 1,371 é 23,5.

$$\log 23{,}5 = 1{,}371$$
$$\text{antilog } 1{,}371 = 23{,}5$$

Para obter o antilog de um número, elevamos 10 a uma potência igual àquele número:

$$\text{antilog } 1{,}371 = 10^{1{,}371} = 23{,}5$$

Muitas calculadoras têm a tecla 10^x, que permite obter antilogs diretamente. Em outras, é necessário pressionar a tecla INV (para *inverso*) seguida da tecla LOG.

Logaritmos naturais

Os logaritmos baseados no número e são chamados logaritmos naturais, ou na base e (abreviados como ln). O log natural de um número é a potência à qual e (que tem o valor de 2,71828...) deve ser elevado para igualar esse número. Por exemplo, o log natural de 10 é igual a 2,303.

$$e^{2{,}303} = 10, \text{ conseqüentemente } \ln 10 = 2{,}303$$

A sua calculadora provavelmente tem a tecla LN, que permite obter os logaritmos naturais. Por exemplo, para obter o log natural de 46,8, você tecla 46,8 e pressiona a tecla LN.

$$\ln 46{,}8 = 3{,}846$$

O antilog natural de um número é e elevado a uma potência igual àquele número. Se a sua calculadora pode calcular logs naturais, ela também é capaz de calcular antilogs naturais. Em algumas calculadoras, existe a tecla e^x, que permite calcular antilogs naturais diretamente; em outras, é necessário pressionar a tecla INV seguida da tecla LN. Por exemplo, o antilog natural de 1,679 é determinado por:

$$\text{antilog natural } 1{,}679 = e^{1{,}679} = 5{,}36$$

Podemos representar a relação entre os logaritmos comum e natural e assim:

$$\ln a = 2{,}303 \log a$$

Observe que o fator que relaciona os dois — 2,303 — é o log natural de 10, que calculamos anteriormente.

Operações matemáticas usando logaritmos

Como os logaritmos são expoentes, as operações matemáticas que envolvem logaritmos seguem as regras para o uso de expoentes. Por exemplo, o produto de z^a e z^b (onde z é qualquer número) é dado por:

$$z^a \cdot z^b = z^{(a+b)}$$

De forma semelhante, o logaritmo (comum ou natural) de um produto é igual à *soma* dos logs dos números individuais:

$$\log ab = \log a + \log b \qquad \ln ab = \ln a + \ln b$$

Para o log de um quociente,

$$\log (a/b) = \log a - \log b \qquad \ln (a/b) = \ln a - \ln b$$

Aplicando as propriedades dos expoentes, podemos também derivar as regras para o logaritmo de um número elevado a certa potência:

$$\log a^n = n \log a \qquad \ln a^n = n \ln a$$
$$\log a^{1/n} = (1/n) \log a \qquad \ln a^{1/n} = (1/n) \ln a$$

Problemas que envolvem pH

Um dos usos mais freqüentes de logaritmos comuns em química geral é na resolução de problemas que envolvem pH. O pH é definido como –log [H^+], onde [H^+] é a concentração do íon hidrogênio de uma solução (Seção 16.4). O seguinte exercício resolvido ilustra essa aplicação.

EXERCÍCIO RESOLVIDO 2

(a) Qual é o pH de uma solução cuja concentração de íon hidrogênio é 0,015 mol/L?
(b) Se o pH de uma solução for 3,80, qual é a sua concentração de íon hidrogênio?

Solução **(a)** Foi dado o valor de [H^+]. Pressionamos a tecla LOG da calculadora para calcular o valor de log [H^+]. O pH é obtido invertendo-se o sinal do valor obtido. (Tenha a certeza de trocar o sinal *depois* de calcular o logaritmo).

$$[H^+] = 0{,}015$$
$$\log [H^+] = -1{,}82 \text{ (2 algarismos significativos)}$$
$$pH = -(-1{,}82) = 1{,}82$$

(b) Para obter a concentração de íon hidrogênio quando é dado o pH, devemos calcular o antilog de –pH.

$$pH = -\log [H^+] = 3{,}80$$
$$\log [H^+] = -3{,}80$$
$$[H^+] = \text{antilog } (-3{,}80) = 10^{-3{,}80} = 1{,}6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

PRATIQUE

Resolva as seguintes operações: **(a)** log $(2{,}5 \times 10^{-5})$ **(b)** ln 32,7 **(c)** antilog –3,47 **(d)** $e^{-1{,}89}$
Respostas: **(a)** – 4,60 **(b)** 3,487 **(c)** $3{,}4 \times 10^{-4}$ **(c)** $1{,}5 \times 10^{-1}$ **(d)** $1{,}5 \times 10^{-1}$

A.3 Equações quadráticas

Uma equação algébrica da forma $ax^2 + bx + c = 0$ é chamada *equação do segundo grau ou quadrática*. As duas soluções de uma equação desse tipo são determinadas pela fórmula quadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

EXERCÍCIO RESOLVIDO 3

Encontre os valores de x que satisfazem a equação $2x^2 + 4x = 1$.

Solução Para resolver a equação dada para x, devemos primeiro colocá-la na forma $ax^2 + bx + c = 0$:

$$2x^2 + 4x = 1 \Rightarrow 2x^2 + 4x - 1 = 0$$

Aplicando a fórmula quadrática, onde $a = 2$, $b = 4$ e $c = -1$, temos:

$$x = \frac{-4 \pm \sqrt{(4)(4) - 4(2)(-1)}}{2(2)}$$
$$= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \frac{-4 \pm 4{,}899}{4}$$

As duas soluções da equação são

$$x = \frac{0{,}899}{4} = 0{,}225 \quad \text{e} \quad x = \frac{-8{,}899}{4} = -2{,}225$$

Geralmente, em problemas de química, a solução negativa não tem significado físico; consideramos apenas o valor positivo.

A.4 Gráficos

Normalmente, a maneira mais clara de representar a inter-relação entre duas variáveis é colocá-las sob a forma de gráfico. Em geral, a variável que está sendo mudada experimentalmente, chamada *variável independente*, é mostrada ao longo do eixo horizontal (eixo x). A variável que responde à mudança na variável independente, chamada *variável dependente*, é, portanto, mostrada ao longo do eixo vertical (eixo y). Por exemplo, considere um experimento no qual variamos a temperatura de um gás confinado e medimos a sua pressão. A variável independente é a temperatura e a variável dependente é a pressão.

TABELA 1 Inter-relação entre pressão e temperatura

Temperatura (°C)	Pressão (atm)
20,0	0,120
30,0	0,124
40,0	0,128
50,0	0,132

Os dados mostrados na Tabela 1 podem ser obtidos por meio desse experimento. Esses dados estão mostrados graficamente na Figura 1.

A relação entre a temperatura e a pressão é linear. A equação para qualquer gráfico de linha reta tem a forma:

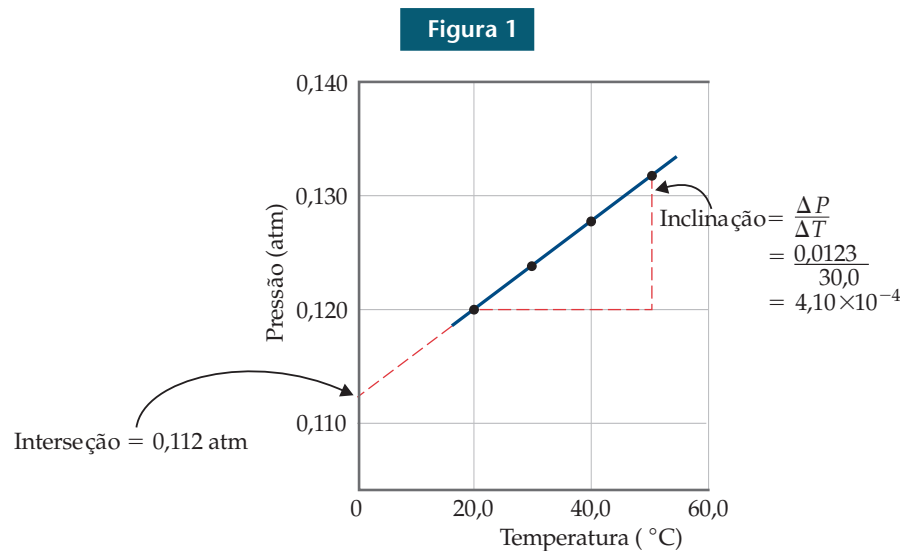
$$y = mx + b$$

onde m é a inclinação da reta e b é o ponto de interseção com o eixo y. No caso da Figura 1, podemos dizer que a relação entre a temperatura e a pressão adquire a forma:

$$P = mT + b$$

onde P é a pressão em atm e T é a temperatura em °C. A inclinação é $4{,}10 \times 10^{-4}$ atm/°C e a interseção — o ponto onde a reta corta o eixo y — é 0,112 atm. Conseqüentemente, a equação para a reta é:

$$P = \left(4{,}10 \times 10^{-4}\ \frac{\text{atm}}{°\text{C}}\right)T + 0{,}112\ \text{atm}$$

Figura 1

Apêndice B

Propriedades da água

Densidade:	0,99987 g/mL a 0 °C 1,00000 g/mL a 4 °C 0,99707 g/mL a 25 °C 0,95838 g/mL a 100 °C
Calor de fusão:	6,008 kJ/mol a 0 °C
Calor de vaporização:	44,94 kJ/mol a 0 °C 44,02 kJ/mol a 25 °C 40,67 kJ/mol a 100 °C
Constante do produto iônico, K_w:	$1,14 \times 10^{-15}$ a 0 °C $1,01 \times 10^{-14}$ a 25 °C $5,47 \times 10^{-14}$ a 50 °C
Calor específico:	Gelo (–3 °C) : 2,092 J g^{-1} K^{-1} Água a 14,5 °C : 4,184 J g^{-1} K^{-1} Vapor (100 °C) : 1,841 J g^{-1} K^{-1}

Pressão de vapor (torr)

***T*(°C)**	***P***	***T*(°C)**	***P***	***T*(°C)**	***P***	***T*(°C)**	***P***
0	4,58	21	18,65	35	42,2	92	567,0
5	6,54	22	19,83	40	55,3	94	610,9
10	9,21	23	21,07	45	71,9	96	657,6
12	10,52	24	22,38	50	92,5	98	707,3
14	11,99	25	23,76	55	118,0	100	760,0
16	13,63	26	25,21	60	149,4	102	815,9
17	14,53	27	26,74	65	187,5	104	875,1
18	15,48	28	28,35	70	233,7	106	937,9
19	16,48	29	30,04	80	355,1	108	1.004,4
20	17,54	30	31,82	90	525,8	110	1.074,6

Apêndice C

Grandezas termodinâmicas para substâncias selecionadas a 298,15 K (25 °C)

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
Alumínio			
$Al(s)$	0	0	28,32
$AlCl_3(s)$	–705,6	–630,0	109,3
$Al_2O_3(s)$	–1.669,8	–1.576,5	51,0
Bário			
$Ba(s)$	0	0	63,2
$BaCO_3(s)$	–1.216,3	–1.137,6	112,1
$BaO(s)$	–553,5	–525,1	70,42
Berílio			
$Be(s)$	0	0	9,44
$BeO(s)$	–608,4	–579,1	13,77
$Be(OH)_2(s)$	–905,8	–817,9	50,21
Bromo			
$Br(g)$	111,8	82,38	174,9
$Br^-(aq)$	–120,9	–102,8	80,71
$Br_2(g)$	30,71	3,14	245,3
$Br_2(l)$	0	0	152,3
$HBr(g)$	–36,23	–53,22	198,49
Cálcio			
$Ca(g)$	179,3	145,5	154,8
$Ca(s)$	0	0	41,4
$CaCO_3$ (s, calcita)	–1.207,1	–1.128,76	92,88
$CaCl_2(s)$	–795,8	–748,1	104,6
$CaF_2(s)$	–1.219,6	–1.167,3	68,87
$CaO(s)$	–635,5	–604,17	39,75
$Ca(OH)_2(s)$	–986,2	–898,5	83,4
$CaSO_4(s)$	–1.434,0	–1.321,8	106,7
Carbono			
$C(g)$	718,4	672,9	158,0
C(s, diamante)	1,88	2,84	2,43
C(s, grafite)	0	0	5,69
$CCl_4(g)$	–106,7	–64,0	309,4
$CCl_4(l)$	–139,3	–68,6	214,4
$CF_4(g)$	–679,9	–635,1	262,3
$CH_4(g)$	–74,8	–50,8	186,3
$C_2H_2(g)$	226,7	209,2	200,8
$C_2H_4(g)$	52,3	68,11	219,4
$C_2H_6(g)$	–84,68	–32,89	229,5
$C_3H_8(g)$	–103,85	–23,47	269,9
$C_4H_{10}(g)$	–124,73	–15,71	310,0
$C_4H_{10}(l)$	–147,6	–15,0	231,0
$C_6H_6(g)$	82,9	129,7	269,2
$C_6H_6(l)$	49,0	124,5	172,8
$CH_3OH(g)$	–201,2	–161,9	237,6
$CH_3OH(l)$	–238,6	–166,23	126,8
$C_2H_5OH(g)$	–235,1	–168,5	282,7
$C_2H_5OH(l)$	–277,7	–174,76	160,7
$C_6H_{12}O_6(s)$	–1.273,02	–910,4	212,1
$CO(g)$	–110,5	–137,2	197,9
$CO_2(g)$	–393,5	–394,4	213,6
$HC_2H_3O_2(l)$	–487,0	–392,4	159,8
Césio			
$Cs(g)$	76,50	49,53	175,6
$Cs(l)$	2,09	0,03	92,07
$Cs(s)$	0	0	85,15
$CsCl(s)$	–442,8	–414,4	101,2
Chumbo			
$Pb(s)$	0	0	68,85
$PbBr_2(s)$	–277,4	–260,7	161,0
$PbCO_3(s)$	–699,1	–625,5	131,0
$Pb(NO_3)_2(aq)$	–421,3	–246,9	303,3

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
$Pb(NO_3)_2(s)$	–451,9	—	—
$PbO(s)$	–217,3	–187,9	68,70
Cloro			
$Cl(g)$	121,7	105,7	165,2
$Cl^-(aq)$	–167,2	–131,2	56,5
$Cl_2(g)$	0	0	222,96
$HCl(aq)$	–167,2	–131,2	56,5
$HCl(g)$	–92,3	–95,27	186,69
Cobalto			
$Co(g)$	439	393	179
$Co(s)$	0	0	28,4
Cobre			
$Cu(g)$	338,4	298,6	166,3
$Cu(s)$	0	0	33,3
$CuCl_2(s)$	–205,9	–161,7	108,1
$CuO(s)$	–156,1	–128,3	42,59
$Cu_2O(s)$	–170,7	–147,9	92,36
Cromo			
$Cr(g)$	397,5	352,6	174,2
$Cr(s)$	0	0	23,6
$Cr_2O_3(s)$	–1.139,7	–1.058,1	81,2
Enxofre			
$S(s$, rômbico$)$	0	0	31,88
$S_8(g)$	102,3	49,7	430,9
$SO_2(g)$	–296,9	–300,4	248,5
$SO_3(g)$	–395,2	–370,4	256,2
$SO_4^{2-}(aq)$	–909,3	–744,5	20,1
$SOCl_2(l)$	–245,6	—	—
$H_2S(g)$	–20,17	–33,01	205,6
$H_2SO_4(aq)$	–909,3	–744,5	20,1
$H_2SO_4(l)$	–814,0	–689,9	156,1
Escândio			
$Sc(g)$	377,8	336,1	174,7
$Sc(s)$	0	0	34,6
Estrôncio			
$SrO(s)$	–592,0	–561,9	54,9
$Sr(g)$	164,4	110,0	164,6
Ferro			
$Fe(g)$	415,5	369,8	180,5
$Fe(s)$	0	0	27,15
$Fe^{2+}(aq)$	–87,86	–84,93	113,4
$Fe^{3+}(aq)$	–47,69	–10,54	293,3
$FeCl_2(s)$	–341,8	–302,3	117,9
$FeCl_3(s)$	–400	–334	142,3
$FeO(s)$	–271,9	–255,2	60,75
$Fe_2O_3(s)$	–822,16	–740,98	89,96
$Fe_3O_4(s)$	–1.117,1	–1.014,2	146,4
$FeS_2(s)$	–171,5	–160,1	52,92
Flúor			
$F(g)$	80,0	61,90	158,7
$F^-(aq)$	–332,6	–278,8	–13,8
$F_2(g)$	0	0	202,7
$HF(g)$	–268,61	–270,7	173,51
Fósforo			
$P(g)$	316,4	280,0	163,2
$P_2(g)$	144,3	103,7	218,1
$P_4(g)$	58,9	24,4	280
$P_4(s$, vermelho$)$	–17,46	–12,03	22,85
$P_4(s$, branco$)$	0	0	41,08
$PCl_3(g)$	–288,07	–269,6	311,7
$PCl_3(l)$	–319,6	–272,4	217
$PF_5(g)$	–1.594,4	–1.520,7	300,8
$PH_3(g)$	5,4	13,4	210,2
$P_4O_6(s)$	–1.640,1	—	—
$P_4O_{10}(s)$	–2.940,1	–2.675,2	228,9
$POCl_3(g)$	–542,2	–502,5	325
$POCl_3(l)$	–597,0	–520,9	222
$H_3PO_4(aq)$	–1.288,3	–1.142,6	158,2
Hidrogênio			
$H(g)$	217,94	203,26	114,6
$H^+(aq)$	0	0	0
$H^+(g)$	1.536,2	1.517,0	108,9
$H_2(g)$	0	0	130,58
Iodo			
$I(g)$	106,60	70,16	180,66
$I^-(aq)$	–55,19	–51,57	111,3
$I_2(g)$	62,25	19,37	260,57
$I_2(s)$	0	0	116,73
$HI(g)$	25,94	1,3	206,3
Lítio			
$Li(g)$	159,3	126,6	138,8
$Li(s)$	0	0	29,09
$Li^+(aq)$	–278,5	–273,4	12,2
$Li^+(g)$	685,7	648,5	133,0
$LiCl(s)$	–408,3	–384,0	59,3
Magnésio			
$Mg(g)$	147,1	112,5	148,6
$Mg(s)$	0	0	32,51
$MgCl_2(s)$	–641,6	–592,1	89,6
$MgO(s)$	–601,8	–569,6	26,8
$Mg(OH)_2(s)$	–924,7	–833,7	63,24
Manganês			
$Mn(g)$	280,7	238,5	173,6
$Mn(s)$	0	0	32,0
$MnO(s)$	–385,2	–362,9	59,7
$MnO_2(s)$	–519,6	–464,8	53,14
$MnO_4^-(aq)$	–541,4	–447,2	191,2

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
Mercúrio			
$Hg(g)$	60,83	31,76	174,89
$Hg(l)$	0	0	77,40
$HgCl_2(s)$	–230,1	–184,0	144,5
$Hg_2Cl_2(s)$	–264,9	–210,5	192,5
Níquel			
$Ni(g)$	429,7	384,5	182,1
$Ni(s)$	0	0	29,9
$NiCl_2(s)$	–305,3	–259,0	97,65
$NiO(s)$	–239,7	–211,7	37,99
Nitrogênio			
$N(g)$	472,7	455,5	153,3
$N_2(g)$	0	0	191,5
$NH_3(aq)$	–80,29	–26,50	111,3
$NH_3(g)$	–46,19	–16,66	192,5
$NH_4^+(aq)$	–132,5	–79,31	113,4
$N_2H_4(g)$	95,40	159,4	238,5
$NH_4CN(s)$	0	—	—
$NH_4Cl(s)$	–314,4	–203,0	94,6
$NH_4NO_3(s)$	–365,6	–184,0	151
$NO(g)$	90,37	86,71	210,62
$NO_2(g)$	33,84	51,84	240,45
$N_2O(g)$	81,6	103,59	220,0
$N_2O_4(g)$	9,66	98,28	304,3
$NOCl(g)$	52,6	66,3	264
$HNO_3(aq)$	–206,6	–110,5	146
$HNO_3(g)$	–134,3	–73,94	266,4
Oxigênio			
$O(g)$	247,5	230,1	161,0
$O_2(g)$	0	0	205,0
$O_3(g)$	142,30	163,4	237,6
$OH^-(aq)$	–230,0	–157,3	–10,7
$H_2O(g)$	–241,82	–228,57	188,83
$H_2O(l)$	–285,83	–237,13	69,91
$H_2O_2(g)$	–136,10	–105,48	232,9
$H_2O_2(l)$	–187,8	–120,4	109,6
Potássio			
$K(g)$	89,99	61,17	160,2
$K(s)$	0	0	64,67
$KCl(s)$	–435,9	–408,3	82,7
$KClO_3(s)$	–391,2	–289,9	143,0
$KClO_3(aq)$	–349,5	–284,9	265,7
$K_2CO_3(s)$	–1.150,18	–1.064,58	155,44
$KNO_3(s)$	–492,70	–393,13	288,1
$K_2O(s)$	–363,2	–322,1	94,14
$KO_2(s)$	–284,5	–240,6	122,5
$K_2O_2(s)$	–495,8	–429,8	113,0
$KOH(s)$	–424,7	–378,9	78,91
$KOH(aq)$	–482,4	–440,5	91,6

Substância	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
Prata			
$Ag(s)$	0	0	42,55
$Ag^+(aq)$	105,90	77,11	73,93
$AgCl(s)$	–127,0	–109,7	96,11
$Ag_2O(s)$	–31,05	–11,2	121,3
$AgNO_3(s)$	–124,4	–33,41	140,9
Rubídio			
$Rb(g)$	85,8	55,8	170,0
$Rb(s)$	0	0	76,78
$RbCl(s)$	–430,5	–412,0	92
$RbClO_3(s)$	–392,4	–292,0	152
Selênio			
$H_2Se(g)$	29,7	15,9	219,0
Silício			
$Si(g)$	368,2	323,9	167,8
$Si(s)$	0	0	18,7
$SiC(s)$	–73,22	–70,85	16,61
$SiCl_4(l)$	–640,1	–572,8	239,3
$SiO_2(s,$ quartzo$)$	–910,9	–856,5	41,84
Sódio			
$Na(g)$	107,7	77,3	153,7
$Na(s)$	0	0	51,45
$Na^+(aq)$	–240,1	–261,9	59,0
$Na^+(g)$	609,3	574,3	148,0
$NaBr(aq)$	–360,6	–364,7	141,0
$NaBr(s)$	–361,4	–349,3	86,82
$Na_2CO_3(s)$	–1.130,9	–1.047,7	136,0
$NaCl(aq)$	–407,1	–393,0	115,5
$NaCl(g)$	–181,4	–201,3	229,8
$NaCl(s)$	–410,9	–384,0	72,33
$NaHCO_3(s)$	–947,7	–851,8	102,1
$NaNO_3(aq)$	–446,2	–372,4	207
$NaNO_3(s)$	–467,9	–367,0	116,5
$NaOH(aq)$	–469,6	–419,2	49,8
$NaOH(s)$	–425,6	–379,5	64,46
Titânio			
$Ti(g)$	468	422	180,3
$Ti(s)$	0	0	30,76
$TiCl_4(g)$	–763,2	–726,8	354,9
$TiCl_4(l)$	–804,2	–728,1	221,9
$TiO_2(s)$	–944,7	–889,4	50,29
Vanádio			
$V(g)$	514,2	453,1	182,2
$V(s)$	0	0	28,9
Zinco			
$Zn(g)$	130,7	95,2	160,9
$Zn(s)$	0	0	41,63
$ZnCl_2(s)$	–415,1	–369,4	111,5
$ZnO(s)$	–348,0	–318,2	43,9

Apêndice D

Constantes de equilíbrio aquosas

TABELA 1 Constantes de dissociação para ácidos a 25 °C

Nome	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acético	$HC_2H_3O_2$	$1,8 \times 10^{-5}$		
Ácido sulfídrico	H_2S	$9,5 \times 10^{-8}$	1×10^{-19}	
Arsênico	H_3AsO_4	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-12}$
Arsenoso	H_3AsO_3	$5,1 \times 10^{-10}$		
Ascórbico	$HC_6H_7O_6$	$8,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$	
Benzóico	$HC_7H_5O_2$	$6,3 \times 10^{-5}$		
Bórico	H_3BO_3	$5,8 \times 10^{-10}$		
Butanóico	$HC_4H_7O_2$	$1,5 \times 10^{-5}$		
Carbônico	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-11}$	
Ciânico	$HCNO$	$3,5 \times 10^{-4}$		
Cianídrico	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$		
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Cloroacético	$HC_2H_2O_2Cl$	$1,4 \times 10^{-3}$		
Cloroso	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$		
Fenol	HC_6H_5O	$1,3 \times 10^{-10}$		
Fluorídrico	HF	$6,8 \times 10^{-4}$		
Fórmico	$HCHO_2$	$1,8 \times 10^{-4}$		
Fosfórico	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-13}$
Hidroazóico	HN_3	$1,9 \times 10^{-5}$		
Hipobromoso	$HBrO$	$2,5 \times 10^{-9}$		
Hipocloroso	$HClO$	$3,0 \times 10^{-8}$		
Hipoiodoso	HIO	$2,3 \times 10^{-11}$		
Iódico	HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$		
Íon hidrogeno cromato	$HCrO_4^-$	$3,0 \times 10^{-7}$		
Íon hidrogeno selenato	$HSeO_4$	$2,2 \times 10^{-2}$		
Lático	$HC_3H_5O_3$	$1,4 \times 10^{-4}$		
Malônico	$H_2C_3H_2O_4$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-6}$	
Nitroso	HNO_2	$4,5 \times 10^{-4}$		
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-5}$	
Paraperiódico	H_5IO_6	$2,8 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-9}$	
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	$2,4 \times 10^{-12}$		
Pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	$3,0 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-3}$	
Propiônico	$HC_3H_5O_2$	$1,3 \times 10^{-5}$		
Selenoso	H_2SeO_3	$2,3 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-9}$	
Sulfúrico	H_2SO_4	Ácido forte	$1,2 \times 10^{-2}$	
Sulfuroso	H_2SO_3	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-8}$	
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-5}$	

TABELA 2 Constantes de dissociação para bases a 25 °C

Nome	Fórmula	K_b
Amônia	NH_3	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$4{,}3 \times 10^{-10}$
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	$5{,}4 \times 10^{-4}$
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	$6{,}4 \times 10^{-4}$
Hidrazina	H_2NNH_2	$1{,}3 \times 10^{-6}$
Hidroxiamina	$HONH_2$	$1{,}1 \times 10^{-8}$
Metilamina	CH_3NH_2	$4{,}4 \times 10^{-4}$
Piridina	C_5H_5N	$1{,}7 \times 10^{-9}$
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	$6{,}4 \times 10^{-5}$

TABELA 3 Constantes de produto de solubilidade para compostos a 25 °C

Nome	Fórmula	K_{sp}
Bromato de prata	$AgBrO_3$	$5{,}5 \times 10^{-5}$
Brometo de cobre(I)	$CuBr$	$5{,}3 \times 10^{-9}$
Brometo de prata	$AgBr$	$5{,}0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bário	$BaSO_4$	$5{,}0 \times 10^{-9}$
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1{,}8 \times 10^{-14}$
Carbonato de cálcio (calcita)	$CaCO_3$	$4{,}5 \times 10^{-9}$
Carbonato de chumbo(II)	$PbCO_3$	$7{,}4 \times 10^{-14}$
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-10}$
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	$2{,}3 \times 10^{-10}$
Carbonato de estrôncio	$SrCO_3$	$9{,}3 \times 10^{-10}$
Carbonato de ferro(II)	$FeCO_3$	$2{,}1 \times 10^{-11}$
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$3{,}5 \times 10^{-8}$
Carbonato de manganês(II)	$MnCO_3$	$5{,}0 \times 10^{-10}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8{,}1 \times 10^{-12}$
Carbonato de zinco	$ZnCO_3$	$1{,}0 \times 10^{-10}$
Carbonato de níquel(II)	$NiCO_3$	$1{,}3 \times 10^{-7}$
Cloreto de chumbo(II)	$PbCl_2$	$1{,}7 \times 10^{-5}$
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$1{,}2 \times 10^{-18}$
Cloreto de prata	$AgCl$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Cromato de bário	$BaCrO_4$	$2{,}1 \times 10^{-10}$
Cromato de cálcio	$CaCrO_4$	$7{,}1 \times 10^{-4}$
Cromato de chumbo(II)	$PbCrO_4$	$2{,}8 \times 10^{-13}$
Cromato de prata	Ag_2CrO_4	$1{,}2 \times 10^{-12}$
Fluoreto de bário	BaF_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3{,}9 \times 10^{-11}$
Fluoreto de chumbo(II)	PbF_2	$3{,}6 \times 10^{-8}$
Fluoreto de lantânio	LaF_3	2×10^{-19}
Fosfato de cálcio	$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0 \times 10^{-29}$
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$2{,}5 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$6{,}5 \times 10^{-6}$
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	$1{,}3 \times 10^{-15}$
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$4{,}8 \times 10^{-20}$
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	$1{,}6 \times 10^{-30}$
Hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$7{,}9 \times 10^{-16}$
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$1{,}6 \times 10^{-12}$
Hidróxido de manganês(II)	$Mn(OH)_2$	$1{,}6 \times 10^{-13}$
Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$6{,}0 \times 10^{-16}$
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$3{,}0 \times 10^{-16}$
Iodato de lantânio	$La(IO_3)_3$	$6{,}1 \times 10^{-12}$
Iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$1{,}1 \times 10^{-28}$
Iodeto de prata	AgI	$8{,}3 \times 10^{-17}$
Oxalato de bário	BaC_2O_4	$1{,}6 \times 10^{-6}$
Oxalato de magnésio	MgC_2O_4	$8{,}6 \times 10^{-5}$
Oxalato de zinco	ZnC_2O_4	$2{,}7 \times 10^{-8}$
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2{,}4 \times 10^{-5}$
Sulfato de chumbo(II)	$PbSO_4$	$6{,}3 \times 10^{-7}$
Sulfato de prata	Ag_2SO_4	$1{,}5 \times 10^{-5}$
Sulfeto de cádmio*	CdS	8×10^{-28}
Sulfeto de chumbo(II)*	PbS	3×10^{-28}
Sulfeto de cobalto(II)*	CoS	5×10^{-22}
Sulfeto de cobre(II)*	CuS	6×10^{-37}
Sulfeto de estanho(II)*	SnS	1×10^{-26}
Sulfeto de manganês(II)*	MnS	2×10^{-53}
Sulfeto de mercúrio(II)*	HgS	2×10^{-53}
Sulfeto de prata*	Ag_2S	6×10^{-51}
Sulfeto de zinco*	ZnS	2×10^{-25}
Sulfeto de níquel(II)*	NiS	3×10^{-20}

* Para o equilíbrio de solubilidade do tipo $MS(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + HS^{-}(aq) + OH^{-}(aq)$.

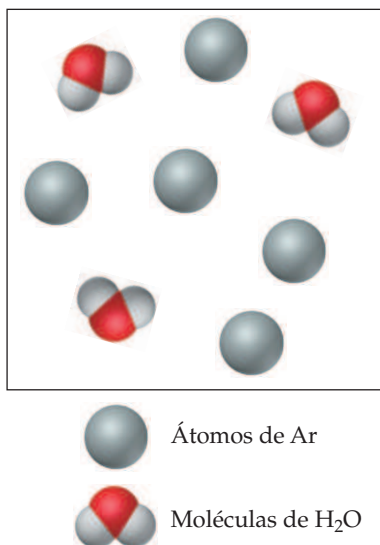
Apêndice E

Potenciais padrão de redução a 25 °C

Semi-reação	E^o (V)
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,799
$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$	+0,095
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,222
$Ag(CN)_2^-(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2CN^-(aq)$	–0,31
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + CrO_4^{2-}(aq)$	+0,446
$AgI(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + I^-(aq)$	–0,151
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,01
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	–1,66
$H_3AsO_4(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_3As\ O_3(aq) + H_2O(l)$	+0,559
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	–2,90
$BiO^+(aq) + 2H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow Bi(s) + H_2O(l)$	+0,32
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1,065
$BrO^{3-}(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Br_2(l) + 3H_2O(l)$	+1,52
$2CO_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2C_2O_4(aq)$	–0,49
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	–2,87
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	–0,403
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,359
$HClO(aq) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow Cl_2(g) + H_2O(l)$	+1,63
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0,89
$ClO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 3H_2O(l)$	+1,47
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	–0,277
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1,842
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	–0,74
$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	–0,41
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33
$CrO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5OH^-(aq)$	–0,13
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,337
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0,153
$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,521
$CuI(s) + e^- \longrightarrow Cu(s) + I^-(aq)$	–0,185
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	–0,440
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$Fe(CN)_6^{3-}(aq) + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}(aq)$	+0,36
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0,000
$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	–0,83
$HO_2^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 3OH^-(aq)$	+0,88
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,776
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0,789
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0,920
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg(l)$	+0,854
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0,536
$IO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow I_2(s) + 3H_2O(l)$	+1,195
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	–2,925
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	–3,05
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	–2,37
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	–1,18
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2\ O(l)$	+1,23
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,51
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0,59
$HNO_2(aq) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	+1,00
$N_2(g) + 4H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq) + N_2H_4(aq)$	–1,16
$N_2(g) + 5H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow N_2H_5^+(aq)$	–0,23
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H^2O(l)$	+0,96
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	–2,71
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	–0,28
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0,40
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,68
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	–0,126
$PbO^2(s) + HSO^4hs^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1,685
$PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + HSO_4^-(aq)$	–0,356
$PtCl_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pt(s) + 4Cl^-(aq)$	+0,73
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,141
$H_2SO_3(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow S(s) + 3H_2O(l)$	+0,45
$HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	+0,17
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	–0,136
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+1,00
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	–0,763

Respostas a exercícios selecionados

Capítulo 1

1.1 (a) Mistura heterogênea (b) mistura homogênea (c) substância pura (d) mistura homogênea **1.3** (a) Al (b) Na (c) Br (d) Cu (e) Si (f) N (g) Mg (h) He
1.5 (a) Hidrogênio (b) magnésio (c) chumbo (d) silício (e) flúor (f) estanho (g) manganês (h) arsênio **1.7** C é um composto; ele contém carbono e oxigênio. A é um composto; ele contém pelo menos carbono e oxigênio. B não é definível pelas informações dadas; ele é provavelmente um composto, uma vez que poucos elementos existem como sólidos brancos.
1.9

1.11 Propriedades físicas: branco prateado; lustroso; ponto de fusão = 649 ºC; ponto de ebulição = 1.105 ºC; densidade a 20 ºC = 1,738 g/mL; processado em chapas; esticado em fios; bom condutor. Propriedades químicas: queima-se ao ar; reage com Cl_2. **1.13** (a) Químico (b) físico (c) físico (d) químico (e) químico **1.15** Primeiro aqueça o líquido a 100 ºC para evaporar a água. Se houver resíduo, meça as suas propriedades físicas, como cor, densidade e ponto de fusão. Se as propriedades coincidirem com as de NaCl, a água contida dissolveu o sal de cozinha. Se as propriedades não coincidirem, o resíduo é um sólido diferente dissolvido. Se hão houver resíduo, nenhum sólido dissolvido está presente. **1.17** (a) 1×10^{-1} (b) 1×10^{-2} (c) 1×10^{-15} (d) 1×10^{-6} (e) 1×10^{6} (f) 1×10^{3} (g) 1×10^{-9} (h) 1×10^{-3} (i) 1×10^{-12} **1.19** (a) $2,55 \times 10^{-2}$ g (b) 0,40 nm (c) 575 μm **1.21** (a) Tempo (b) densidade (c) comprimento (d) área (e) temperatura (f) volume (g) temperatura **1.23** (a) 1,59 g/cm^3. Tetracloreto de carbono, 1,59 g/mL, é mais denso do que água, 1,00 g/mL; tetracloreto de carbono afundará, em vez de boiar na água. (b) 1,609 kg (c) 50,35 mL **1.25** (a) Densidade calculada = 0,86 g/mL. A substância é provavelmente o tolueno, densidade = 0,866 g/mL. (b) 40,4 mL de etilenoglicol (c) $1,11 \times 10^{3}$ g de níquel **1.27** $4,6 \times 10^{-8}$ m; 46 nm
1.29 (a) 17 ºC (b) 422,1 ºF (c) 506 K (d) 108 ºF (e) 1.644 K

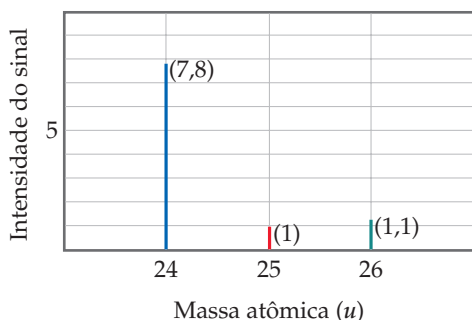
1.31 Exato: (c), (d) e (f) **1.33** 7,5 cm. Há dois algarismos significativos nessa medida; o número de cm pode ser lido com precisão, mas há alguma estimativa (incerteza) necessária para ler os décimos de um centímetro. **1.35** (a) 4 (b) 3 (c) 4 (d) 3 (e) 5 **1.37** (a) $3,002 \times 10^{2}$ (b) $4,565 \times 10^{5}$ (c) $6,543 \times 10^{-3}$ (d) $9,578 \times 10^{-4}$ (e) $5,078 \times 10^{4}$ (f) $-3,500 \times 10^{-2}$ **1.39** (a) 27,04 (b) –8,0 (c) $1,84 \times 10^{-3}$ (d) $7,66 \times 10^{-4}$ **1.41** Ordene os fatores de conversão de modo que as unidades iniciais cancelem-se e as unidades novas permaneçam no lugar apropriado, ou no numerador ou no denominador. **1.43** (a) 76 mL (b) 50 nm (c) $6,88 \times 10^{-4}$ s (d) 1,55 g/L (e) $6,151 \times 10^{-3}$ L/s **1.45** (a) $4,32 \times 10^{5}$ s (b) 88,5 m (c) $0,499/L (d) 46,6 km/h (e) 1,420 L/s **1.47** (a) $1,2 \times 10^{2}$ L (b) 4×10^{2} mg (c) 9,64 km/L (d) 26 mL/g **1.49** 52 kg de ar **1.51** 467 ft **1.53** Use o kg como unidade de comparação.
5 lb de batatas < 2,5 kg; 5 kg de açúcar = 5 kg;
1 gal = 4 qt ≈ 4 L ≈ 4 kg. A ordem de massa do mais leve para o mais pesado é 5 lb de batatas < 1 gal de água < 5 kg de açúcar.
1.55 Composição é o conteúdo de uma substância; estrutura é o arranjo deste conteúdo. **1.58** 8,47 g de O; a *lei de composição constante* **1.61** 27,1 K; –411,0 ºF **1.64** Al tem o diâmetro maior, 1,92 cm; Pb tem o menor, 1,19 cm. Note que Pb e Ag, com densidades similares, têm diâmetros similares; Al, com uma densidade bem menor, tem um diâmetro muito maior.
1.66 (a) $1,05 \times 10^{13}$ g de NaOH (b) $4,94 \times 10^{-3}$ km^3 **1.69** O ponto de congelamento de H_2O = 5,50 ºG **1.71** (a) $3,9 \times 10^{8}$ m (b) $5,8 \times 10^{5}$ s **1.74** (a) $2,98 \times 10^{3}$ cm^3 (b) 0,0482 m^3 (c) 655 kg de Hg **1.76** (a) 61,5% de Au (b) Ouro de 15 quilates **1.79** Tetracloreto de carbono: 1,5940 g/cm^3; hexano: 0,6603 g/cm^3; benzeno: 0,87654 g/cm^3; iodeto de metileno: 3,3254 g/cm^3. Somente o iodeto de metileno separará os dois sólidos granulares.

Capítulo 2

2.1 O postulado 4 da teoria atômica afirma que o número relativo e os tipos de átomos em um composto são constantes, não importando a origem. Portanto, 1,0 g de água pura deverá conter sempre as mesmas quantidades relativas de hidrogênio e oxigênio, não importando onde nem como a amostra é obtida. **2.3** (a) 0,5711 g de O/1 g de N; 1,142 g de O/1 g de N; 2,284 g de O/1 g de N; 2,855 g de O/1 g de N (b) Os números no item (a) obedecem à *lei de proporções múltiplas*. As proporções múltiplas surgem uma vez que os átomos são entidades indivisíveis que se combinam, como declarado na teoria atômica de Dalton. **2.5** (1) Os campos elétricos e magnéticos desviaram os raios da mesma forma que eles desviariam partículas carregadas negativamente. (2) Uma chapa de metal exposta a raios catódicos adquiriu uma carga negativa **2.7** (a) No experimento de gota de óleo de Millikan, os raios X interagem com átomos ou moléculas gasosos dentro da câmara, formando íons positivos e elétrons livres. Os elétrons livres são dessa forma capazes de se recombinar com íons ou de se juntar às gotas de óleo. (b) Se a chapa positiva ficasse mais baixa do que a chapa negativa, as gotas de óleo ‘revestidas’ com elétrons carregados negativa-

mente seriam atraídos à chapa carregada positivamente e desceriam muito mais rápido. (c) Quanto mais vezes uma medição é repetida, maior a chance de se detectar e compensar erros experimentais. Millikan queria demonstrar a validade de seu resultado pela sua reprodutibilidade. **2.9** (a) Uma vez que os raios γ não são desviados pelo campo elétrico, eles não têm carga. (b) Se os raios α e β são desviados em direções opostas em um campo elétrico, eles devem ter cargas elétricas opostas. **2.11** (a) 0,19 nm; $1{,}9 \times 10^{2}$ ou 190 pm (b) $2{,}6 \times 10^{6}$ átomos de Kr (c) $2{,}9 \times 10^{-23}$ cm^3 **2.13** (a) próton, nêutron, elétron (b) próton = +1, nêutron = 0, elétron = –1 (c) O nêutron é o mais pesado, o elétron é o menos pesado. (O nêutron e o próton têm massas muito similares.) **2.15** (a) ^{28}Si: 14 p, 14 n, 14 e (b) ^{60}Ni: 28 p, 32 n, 28 e (c) ^{85}Rb: 37 p, 48 n, 37 e (d) ^{128}Xe: 54 p, 74 n, 54 e (e) ^{195}Pt: 78 p, 117 n, 78 e (f) ^{238}U: 92 p, 146 n, 92 e **2.17**

Símbolo	^{52}Cr	^{75}As	^{40}Ca	^{222}Rn	^{193}Ir
Prótons	24	33	20	86	77
Nêutrons	28	42	20	136	116
Elétrons	24	33	20	86	77
Nº de massa	52	75	40	222	193

2.19 (a) $^{179}_{72}$Hf (b) $^{40}_{18}$Ar (c) $^{4}_{2}$He (d) $^{155}_{49}$In (e) $^{28}_{14}$Si **2.21** (a) $^{12}_{6}$C (b) As massas atômicas são as massas atômicas médias, a soma da massa de cada isótopo natural de um elemento vezes a sua abundância fracionária. Cada átomo de Cl terá a massa, de um dos isótopos natural, enquanto a 'massa atômica' é um valor proporcional. **2.23** 63,55 *u* **2.25** (a) No experimento de raio catódico de Thomson e na espectrometria de massa, um feixe de partículas carregadas passa através dos pólos de um magneto. As partículas carregadas são desviadas pelo campo magnético de acordo com sua massa e carga. (b) O rótulo no eixo *x* é a massa atômica, e o rótulo no eixo *y* é a intensidade de sinal. (c) Partículas não carregadas não são desviadas em um campo magnético. O efeito do campo magnético em partículas carregadas em movimento é a base de sua separação por massa. **2.27** (a) massa atômica média = 24,31 *u* (b)

2.29 (a) Ag (metal) (b) He (não-metal) (c) P (não-metal) (d) Cd (metal) (e) Ca (metal) (f) Br (não-metal) (g) As (metalóide) **2.31** (a) K, metais alcalinos (metal) (b) I, halogênios (não-metal) (c) Mg, metais alcalinos terrosos (metal) (d) Ar, gases nobres (não-metais) (e) S, calcogênios (não-metal) **2.33** Uma fórmula mínima mostra a proporção mais simples dos diferentes átomos em uma molécula. Uma fórmula molecular mostra o número e os tipos exatos de átomos em uma molécula. Uma fórmula estrutural mostra como esses átomos são arranjados. **2.35** (a) molecular: B_2H_6; empírica: BH_3 (b) molecular: $C_6H_{12}O_6$; empírica: CH_2O **2.37** (a) 6 (b) 6 (c) 12

2.39 (a)

```
             H     H
             |     |
C2H6O,   H—C—O—C—H
             |     |
             H     H
```

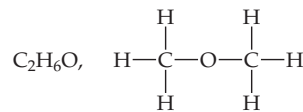
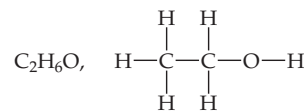
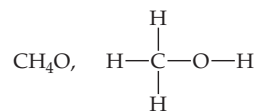
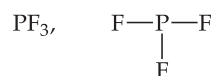
(b)

```
            H  H
            |  |
C2H6O,   H—C—C—O—H
            |  |
            H  H
```

(c)

```
           H
           |
CH4O,   H—C—O—H
           |
           H
```

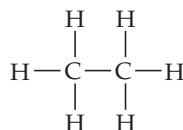
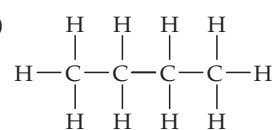
(d)

```
PF3,    F—P—F
          |
          F
```

2.41 (a) $AlBr_3$ (b) C_4H_5 (c) C_2H_4O (d) P_2O_5 (e) C_3H_2Cl (f) BNH_2 **2.43** (a) Al^{3+} (b) Ca^{2+} (c) S^{2-} (d) I^- (e) Cs^+ **2.45** (a) GaF_3, fluoreto de gálio (III) (b) LiH, hidreto de lítio (c) AlI_3, iodeto de alumínio (d) K_2S, sulfeto de potássio **2.47** (a) $CaBr_2$ (b) NH_4Cl (c) $Al(C_2H_3O_2)_3$ (d) K_2SO_4 (e) $Mg_3(PO_4)_2$ **2.49** Molecular: (a) B_2H_6 (b) CH_3OH (f) NOCl (g) NF_3. Iônico: (c) $LiNO_3$ (d) Sc_2O_3 (e) CsBr (h) Ag_2SO_4 **2.51** (a) ClO_2^- (b) Cl^- (c) ClO_3^- (d) ClO_4^- (e) ClO^- **2.53** (a) Fluoreto de alumínio (b) hidróxido de ferro (II) (hidróxido ferroso) (c) nitrato de cobre (II) (nitrato cúprico) (d) perclorato de bário (e) fosfato de lítio (f) sulfeto de mercúrio (I) (sulfeto mercuroso) (g) acetato de cálcio (h) carbonato de cromo (III) (carbonato crômico) (i) cromato de potássio (j) sulfato de amônio **2.55** (a) Cu_2O (b) K_2O_2 (c) $Al(OH)_3$ (d) $Zn(NO_3)_2$ (e) Hg_2Br_2 (f) $Fe_2(CO_3)_3$ (g) NaBrO **2.57** (a) Ácido brômico (b) ácido bromídrico (c) ácido fosfórico (d) HClO (e) HIO_3 (f) H_2SO_3 **2.59** (a) Hexafluoreto de enxofre (b) pentafluoreto de iodo (c) trióxido de xenônio (d) N_2O_4 (e) HCN (f) P_4S_6 **2.61** (a) $ZnCO_3$, ZnO, CO_2 (b) HF, SiO_2, SiF_4, H_2O (c) SO_2, H_2O, H_2SO_3 (d) H_3P (ou PH_3) (e) $HClO_4$, Cd, $Cd(ClO_4)_2$ (f) VBr_3 **2.63** (a) Um hidrocarboneto é um composto que tem como elementos o hidrogênio e o carbono apenas. (b) Todos os alcanos são hidrocarbonetos, mas compostos que não são alcanos podem também ser hidrocarbonetos.

(c)

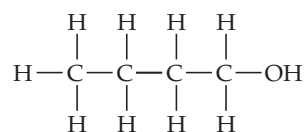
```
    H  H
    |  |
 H—C—C—H
    |  |
    H  H
```

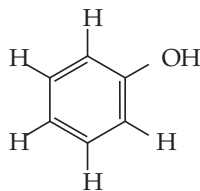
(d)

```
    H  H  H  H
    |  |  |  |
 H—C—C—C—C—H
    |  |  |  |
    H  H  H  H
```

Molecular: C_4H_{10}
Mínima: C_2H_5

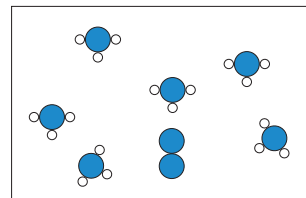
2.65 (a) *Grupos funcionais* são grupos de átomos específicos que são constantes de uma molécula para a próxima. (b) —OH

(c)

```
    H  H  H  H
    |  |  |  |
 H—C—C—C—C—OH
    |  |  |  |
    H  H  H  H
```

2.69 A radioatividade é a emissão espontânea de radiação de uma substância. A descoberta de Becquerel mostrou que átomos podiam decair, ou degradar, *implicando* que eles não são indivisíveis. No entanto, só depois que Rutherford e outros caracterizaram a natureza das emissões radioativas foi que a total importância da descoberta ficou aparente. **2.72** (a) 2 pró-

tons, 1 nêutron, 2 elétrons (b) Trítio, ^3H, é mais pesado. (c) Uma precisão de 1×10^{-27} g seria necessária para se diferenciar ^3H e ^3He. **2.76** (a) $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$ (b) Todos os isótopos são átomos do mesmo elemento, oxigênio, com o mesmo número atômico, 8 prótons no núcleo e 8 elétrons. Espera-se que seu arranjo de elétrons seja o mesmo e suas propriedades químicas bastante similares. Cada um tem número de nêutrons, número de massa e massa atômica diferentes.
2.78 (a) O isótopo 68,926 *u* tem 31 prótons, 38 nêutrons e o símbolo $^{69}_{31}Ga$. O isótopo 70,926 *u* tem 31 prótons, 40 nêutrons e o símbolo $^{71}_{31}Ga$. (b) $^{69}Ga = 60{,}3\%$, $^{71}Ga = 39{,}7\%$ **2.81** (a) 5 algarismos significativos (b) 0,05444% **2.84** (a) $^{266}_{106}Sg$ tem 106 prótons, 160 nêutrons e 106 elétrons (b) Sg está no grupo 6B (ou 6) e imediatamente abaixo do tungstênio, W. Espera-se que as propriedades químicas de Sg se pareçam mais com as de W. **2.87** (a) óxido de níquel (II), 2+ (b) óxido de manganês (IV), 4+ (c) óxido de cromo (III), 3+ (d) óxido de molibdênio (VI), 6+ **2.90** (a) cloreto de sódio (b) bicarbonato de sódio (ou hidrogeno carbonato de sódio) (c) hipoclorito de sódio (d) hidróxido de sódio (e) carbonato de amônio (f) sulfato de cálcio **2.94** (a) CH (b) Não. O benzeno não é um alcano porque alcanos são hidrocarbonetos com todas as ligações simples. (c) A fórmula molecular é C_6H_6O ou C_6H_5OH. A fórmula estrutural é

Capítulo 3

3.1 (a) Conservação de massa (b) Os índices inferiores em fórmulas químicas não devem ser mudados ao se balancear equações porque a alteração dos índices inferiores muda a identidade do composto (*lei da composição constante*). (c) (*g*), (*l*), (*s*), (*aq*) **3.3** A equação (a) é mais apropriada ao diagrama. **3.5** (a) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
(b) $P_2O_5(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2H_3PO_4(aq)$
(c) $CH_4(g) + 4Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4HCl(g)$
(d) $Al_4C_3(s) + 12H_2O(l) \longrightarrow 4Al(OH)_3(s) + 3CH_4(g)$
(e) $C_4H_{10}O(l) + 6O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$
(f) $2Fe(OH)_3(s) + 3H_2SO_4(aq) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(aq) + 6H_2O(l)$
(g) $Mg_3N_2(s) + 4H_2SO_4(aq) \longrightarrow 3MgSO_4(aq) + (NH_4)_2SO_4(aq)$
3.7 (a) $CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + C_2H_2(g)$
(b) $2KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2KCl(s) + 3O_2(g)$
(c) $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + H_2(g)$
(d) $PCl_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3HCl(aq)$
(e) $3H_2S(g) + 2Fe(OH)_3(s) \longrightarrow Fe_2S_3(s) + 6H_2O(g)$
3.9 (a) Determine a fórmula balanceando as cargas positiva e negativa no produto iônico. Todos os compostos iônicos são sólidos. $2Na(s) + Br_2(l) \longrightarrow 2NaBr(s)$ (b) O segundo reagente é $O_2(g)$. Os produtos são $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.
$2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$
3.11 (a) $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$
(b) $SrCO_3(s) \longrightarrow SrO(s) + CO_2(g)$
(c) $C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) \longrightarrow 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$
(d) $2C_5H_{12}O(l) + 15O_2(g) \longrightarrow 10CO_2(g) + 12H_2O(l)$
3.13 (a) $2Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s)$ combinação
(b) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$ combustão
(c) $6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$ combinação
(d) $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$ decomposição
(e) $C_7H_8O_2(l) + 8O_2(g) \longrightarrow 7CO_2(g) + 4H_2O(l)$ combustão
3.15 (a) 34,1 *u* (b) 118,7 *u* (c) 142,3 *u* (d) 150,1 *u* (e) 212,3 *u* (f) 159,6 *u* (g) 222,5 *u* **3.17** (a) 49,9% (b) 45,0% (c) 43,2% (d) 67,6% (e) 60,0% **3.19** (a) 79,2% (b) 63,2% (c) 64,6% **3.21** (a) $6{,}022 \times 10^{23}$ (b) A massa molecular de uma substância em *u* tem o mesmo valor numérico que a massa molar expressa em gramas. **3.23** 23 g de Na contêm 1 mol de átomos; 0,5 mol de H_2O contém 1,5 mol de átomos; $6{,}0 \times 10^{23}$ moléculas de N_2 contêm 2 mols átomos.
3.25 $4{,}4 \times 10^{24}$ kg. Um mol de bolas de lançamento de peso olímpico tem massa 0,73 vezes maior do que a da Terra. **3.27** (a) 72,8 g de CaH_2 (b) 0,0219 mol de $Mg(NO_3)_2$ (c) $1{,}48 \times 10^{23}$ moléculas de CH_3OH (d) $3{,}52 \times 10^{24}$ átomos de H **3.29** (a) 0,856 g de $Al_2(SO_4)_3$ (b) $1{,}69 \times 10^{-3}$ mol de Cl^- (c) 0,248 g de $C_8H_{10}N_4O_2$ (d) 387 g de colesterol/mol **3.31** (a) massa molar = 162,3 g (b) $3{,}08 \times 10^{-5}$ mol de alicina (c) $1{,}86 \times 10^{19}$ moléculas de alicina (d) $3{,}71 \times 10^{19}$ átomos de S **3.33** (a) $1{,}15 \times 10^{21}$ átomos de H (b) $9{,}62 \times 10^{19}$ moléculas de $C_6H_{12}O_6$ (c) $1{,}60 \times 10^{-4}$ mol de $C_6H_{12}O_6$ (d) 0,0287 g de $C_6H_{12}O_6$ **3.35** $3{,}28 \times 10^{-8}$ mol de C_2H_3Cl/L; $1{,}97 \times 10^{16}$ moléculas/L **3.37** (a) NO_2 (b) Não há como saber se as fórmulas mínima e molecular são as mesmas. NO_2 representa a proporção mais simples de átomos em uma molécula, mas não é a única fórmula molecular possível. **3.39** (a) C_2H_6O (b) Fe_2O_3 (c) CH_2O **3.41** (a) $CSCl_2$ (b) C_3OF_6 (c) Na_3AlF_6 **3.43** (a) C_6H_{12} (b) NH_2Cl **3.45** (a) fórmula mínima, $C_4H_5N_2O$; fórmula molecular, $C_8H_{10}N_4O_2$ (b) fórmulas mínima e molecular, $NaC_5H_8O_4N$ **3.47** (a) C_7H_8 (b) As fórmulas mínima e molecular são $C_{10}H_{20}O$. **3.49** $x = 10$; $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ **3.51** Se a equação não for balanceada, as proporções de mols derivados dos coeficientes ficarão incorretas e levarão a quantidades calculadas erradas de produtos. **3.53** 4,0 mols de CH_4 podem produzir 4,0 mols de CO e 12,0 mols de H_2. **3.55** (a) 2,4 mols de HF (b) 5,25 g de NaF (c) 0,610 g de Na_2SiO_3 **3.57** (a) $Al_2S_3(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2Al(OH)_3(s) + 3H_2S(g)$ (b) 10,9 g de $Al(OH)_3$ **3.59** (a) 3,75 mols de N_2 (b) 9,28 g de NaN_3 (c) 548 g de NaN_3 **3.61** (a) $5{,}50 \times 10^{-3}$ mols de Al (b) 1,47 g de $AlBr_3$ **3.63** (a) O *reagente limitante* determina o número máximo de mols de produto resultante de uma reação química; qualquer outro reagente é um *reagente em excesso*. (b) O reagente limitante regula a quantidade de produtos porque ele é completamente usado durante a reação; nenhum outro produto pode ser feito quando um dos reagentes não está disponível.

3.65 N_2 = , NH_3 =

$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$. Oito átomos de N (4 moléculas de N_2) requerem 24 átomos de H (12 moléculas de H_2) para reação completa. Apenas 9 moléculas de H_2 estão disponíveis, tornando H_2 o reagente limitante. Nove moléculas de H_2 (18 átomos de H) determinam que 6 moléculas de NH_3 são produzidas. Uma molécula de N_2 está em excesso. **3.67** (a) 2.125 bicicletas (b) sobram 630 estruturas, sobram 130 guidões (c) as rodas **3.69** NaOH é o reagente limitante; 0,850 mol de Na_2CO_3 pode ser produzido; 0,15 mol de CO_2 permanece. **3.71** (a)

$NaHCO_3$ é o reagente limitante. (b) 0,524 g de CO_2 (c) 0,238 g de ácido cítrico permanecem. **3.73** 0,00 g de $AgNO_3$ (reagente limitante), 4,32 g de Na_2CO_3, 5,68 g de Ag_2CO_3, 3,50 g de $NaNO_3$ **3.75** (a) O rendimento teórico é 60,3 g de C_6H_5Br. (b) 94,0% de rendimento **3.77** 6,73 g de Li_3N de rendimento real **3.79** (a) $C_4H_8O_2(l) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$ (b) $Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(g)$ (c) $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow ZnCl_2(s)$ **3.81** (a) 0,0208 mol de C, $1{,}25 \times 10^{22}$ átomos de C (b) $2{,}77 \times 10^{-3}$ mol de $C_9H_8O_4$, $1{,}67 \times 10^{21}$ moléculas de $C_9H_8O_4$ **3.83** (a) massa = $4{,}6638 \times 10^{-19}$ g de Si (b) volume = $2{,}0 \times 10^{-19}$ cm^3 (c) comprimento da borda = $5{,}9 \times 10^{-7}$ cm (=5,9 nm) **3.85** (a) A fórmula mínima é $C_{10}H_{18}O$. (b) A fórmula molecular é $C_{10}H_{18}O$. **3.87** C_6H_5Cl **3.90** (a) $7{,}6 \times 10^{-5}$ mol de NaI (b) $3{,}44 \times 10^{-3}$ g de NaI **3.92** 1,1 kg de H_2O **3.95** 10,2 g de $KClO_3$, 20,0 g de $KHCO_3$, 13,8 g de K_2CO_3, 56,0 g de KCl **3.98** $1{,}57 \times 10^{24}$ átomos de O **3.100** 52 kg de CO_2 **3.102** (a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$; $SO_2(g) + CaO(s) \longrightarrow CaSO_3(s)$ (b) $1{,}7 \times 10^5$ kg de $CaSO_3$/dia

Capítulo 4

4.1 A água de torneira contém muitos eletrólitos dissolvidos para completar um circuito entre um aparelho elétrico e nosso corpo, produzindo um choque. **4.3** Quando CH_3OH se dissolve, as moléculas neutras de CH_3OH que estão dispersas por toda a solução não têm carga e a solução não é condutora. Quando $HC_2H_3O_2$ se dissolve, algumas moléculas se ionizam para formar $H^+(aq)$ e $C_2H_3O_2^-(aq)$. Estes poucos íons têm alguma carga e a solução é fracamente condutora.
4.5 (a) $ZnCl_2(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$ (b) $HNO_3(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$ **4.7** AX é um não-eletrólito, AY é um eletrólito fraco e AZ é um eletrólito forte. **4.9** Moléculas de $HCHO_2$, íons H^+ e íons CHO_2^-; $HCHO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CHO_2^-(aq)$ **4.11** (a) Solúvel (b) insolúvel (c) solúvel (d) insolúvel (e) solúvel
4.13 (a) $Na_2CO_3(aq) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(aq)$ (b) Não ocorre precipitado (c) $FeSO_4(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + Fe(NO_3)_2(aq)$
4.15 (a) $2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) + Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow MgCO_3(s) + 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
$Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow MgCO_3(s)$
(b) $Pb^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2Na^+(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow PbS(s) + 2Na^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$
$Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow PbS(s)$
(c) $6NH_4^+(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) + 3Ca^{2+}(aq) + 6Cl^-(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6NH_4^+(aq) + 6Cl^-(aq)$
$3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$
4.17 A solução deve conter Ba^{2+}. Ela poderia conter K^+ e Ba^{2+} juntos, mas, como estamos lidando com um sal único, supomos que somente Ba^{2+} está presente. **4.19** A solução que forma um precipitado com $H_2SO_4(aq)$ é $Pb(NO_3)_2(aq)$; a outra é $Mg(NO_3)_2(aq)$. **4.21** (a) Um *ácido monoprótico* tem um H ionizável (ácido), enquanto um *ácido diprótico* tem dois. (b) Um *ácido forte* é completamente ionizado em solução aquosa, ao passo que somente uma fração das moléculas de *ácido fraco* são ionizadas. (c) Um *ácido* é um doador de H^+, e uma *base*, um receptor de H^+. **4.23** (a) Ácido forte (b) ácido fraco (c) base fraca (d) base forte **4.25** (a) Ácido, mistura de íons e moléculas (eletrólito fraco) (b) nenhum dos anteriores, unicamente como moléculas (não-eletrólito) (c) sal, unicamente como íons (eletrólito forte) (d) base, unicamente como íons (eletrólito forte) **4.27** (a) H_2SO_3, eletrólito fraco (b) C_2H_5OH, não-eletrólito (c) NH_3, eletrólito fraco (d) $KClO_3$, eletrólito forte (e) $Cu(NO_3)_2$, eletrólito forte
4.29 (a) $2HBr(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaBr_2(aq) + 2H_2O(l)$
$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$
(b) $Cu(OH)_2(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Cu(ClO_4)_2(aq) + 2H_2O(l)$
$Cu(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + Cu^{2+}(aq)$
(c) $Al(OH)_3(s) + 3HNO_3(aq) \longrightarrow Al(NO_3)_3(aq) + 3H_2O(l)$
$Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \longrightarrow 3H_2O(l) + Al^{3+}(aq)$
4.31 (a) $CdS(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CdSO_4(aq) + H_2S(g)$
$CdS(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2S(g) + Cd^{2+}(aq)$
(b) $MgCO_3(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Mg(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$;
$MgCO_3(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + Mg^{2+}(aq)$
4.33 (a) $FeO(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + Fe^{2+}(aq)$
(b) $NiO(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + Ni^{2+}(aq)$ **4.35** (a) Em termos de transferência de elétron, a *oxidação* é a perda de elétrons por uma substância, e a *redução* é o ganho de elétrons. (b) Em relação aos números de oxidação, quando uma substância é oxidada, seu número de oxidação aumenta. Quando uma substância é reduzida, seu número de oxidação diminui. **4.37** Os metais oxidáveis mais facilmente estão perto da base dos grupos no lado esquerdo da tabela, especialmente dos grupos 1A e 2A. Os metais oxidáveis menos facilmente estão na parte mais baixa, à direita dos metais de transição, em particular aqueles próximos à base dos grupos 8B e 1B.
4.39 (a) +6 (b) +4 (c) +7 (d) +1 (e) 0 (f) –1
4.41 (a) $Ni \longrightarrow Ni^{2+}$, o Ni é oxidado; $Cl_2 \longrightarrow 2Cl^-$, Cl é reduzido (b) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe$, Fé é reduzido; $Al \longrightarrow Al^{3+}$, Al é oxidado (c) $Cl_2 \longrightarrow 2Cl^-$, Cl é reduzido; $2I^- \longrightarrow I_2$, I é oxidado (d) $S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, S é oxidado; $H_2O_2 \longrightarrow H_2O$; O é reduzido **4.43** (a) $Mn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MnSO_4(aq) + H_2(g)$;
$Mn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + H_2(g)$
(b) $2Cr(s) + 6HBr(aq) \longrightarrow 2CrBr_3(aq) + 3H_2(g)$
$2Cr(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3H_2(g)$
(c) $Sn(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow SnCl_2(aq) + H_2(g)$
$Sn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$
(d) $2Al(s) + 6HCHO_2(aq) \longrightarrow 2Al(CHO_2)_3(aq) + 3H_2(g)$
$2Al(s) + 6HCHO_2(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6CHO_2^-(aq) + 3H_2(g)$
4.45 (a) $2Al(s) + 3NiCl_2(aq) \longrightarrow 2AlCl_3(aq) + 3Ni(s)$ (b) não ocorre reação (c) $2Cr(s) + 3NiSO_4(aq) \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3(aq) + 3Ni(s)$ (d) $Mn(s) + 2HBr(aq) \longrightarrow MnBr_2(aq) + H_2(g)$
(e) $H_2(g) + CuCl_2(aq) \longrightarrow Cu(s) + 2HCl(aq)$
4.47 (a) i. $Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Cd(s) + Zn^{2+}(aq)$; ii. $Cd(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Ni(s) + Cd^{2+}(aq)$ (b) Cd está entre Zn e Ni na série de atividades. (c) Coloque uma lâmina de ferro em $CdCl_2(aq)$. Se $Cd(s)$ for depositado, Cd é menos ativo do que Fe; se não houver reação, Cd é mais ativo do que Fe. Faça o mesmo teste com Co se Cd for menos ativo que Fe ou com Cr se Cd for mais ativo do que Fe. **4.49** (a) Intensiva; a *proporção* da quantidade de soluto para a quantidade total de solução é a mesma, não importando quanto de solução esteja presente. (b) O termo *0,50 mol de HCl* define uma quantidade (símbolo de aproximadamente 18 g) da substância pura HCl. O termo 0,50 mol/L de HCl é uma razão; ela indica que há 0,50 mol de soluto HCl em 1,0 litro de solução. **4.51** (a) 0,0863 mol/L de NH_4Cl (b) 0,0770 mol de HNO_3 (c) 83,3 mL de 1,50 mol/L de KOH **4.53** (a) 4,46 g de KBr (b) 0,145 mol/L de $Ca(NO_3)_2$ (c) 20,3 mL de 1,50 mol/L de Na_3PO_4 **4.55** (a) 0,15 mol/L de K_2CrO_4 tem a concentração mais alta de K^+. (b) 30,0 mL de 0,15 mol/L de K_2CrO_4 tem mais íons K^+. **4.57** (a) 0,14 mol/L de Na^+, 0,14 mol/L de OH^- (b) 0,25 mol/L de Ca^{2+}, 0,50 mol/L de Br^- (c) 0,25 mol/L de CH_3OH (d) 0,067 mol/L de K^+, 0,067

mol/L de ClO_3^-, 0,13 mol/L de Na^+, 0,067 mol/L de SO_4^{2-} **4.59** (a) 1,69 mL de 14,8 mol/L de NH_3 (b) 0,592 mol/L de NH_3 **4.61** (a) Adicione 6,42 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ a um balão volumétrico de 125 mL, dissolva um pequeno volume de água dentro e adicione água até a marca no gargalo do balão. Agite completamente para se certificar de uma mistura total. (b) Enxágüe completamente, limpe e encha uma bureta de 50 mL com 1,50 mol/L de $C_{12}H_{22}O_{11}$. Despeje 26,7 mL dessa solução em um balão volumétrico de 400 mL, adicione água até a marca e misture completamente. **4.63** 1,398 mol/L de $HC_2H_3O_2$ **4.65** 0,117 g de NaCl **4.67** (a) 38,0 mL de 0,115 mol/L de $HClO_4$ (b) 769 mL de 0,128 mol/L de HCl (c) 0,408 mol/L de $AgNO_3$ (d) 0,275 g de KOH **4.69** 27 g de $NaHCO_3$ **4.71** $1,22 \times 10^{-2}$ mol/L de solução de $Ca(OH)_2$; a solubilidade de $Ca(OH)_2$ é 0,0904 g em 100 mL de solução. **4.73** (a) $NiSO_4(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + K_2SO_4(aq)$ (b) $Ni(OH)_2$ (c) KOH é o reagente limitante. (d) 0,927 g de $Ni(OH)_2$ (e) 0,0667 mol/L de $Ni^{2+}(aq)$, 0,0667 mol/L de $K^+(aq)$, 0,100 mol/L de $SO_4^{2-}(aq)$ **4.75** 91,40% de $Mg(OH)_2$ **4.77** O precipitado é $CdS(s)$. $Na^+(aq)$ e $NO_3^-(aq)$ são íons espectadores e permanecem em solução, junto com quaisquer íons em excesso de reagente. A equação iônica líquida é $Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \longrightarrow CdS(s)$.

4.80 (a) $Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$
(b) $Mg(OH)_2(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$
(c) $MgCO_3(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$
(d) $NaAl(CO_3)(OH)_2(s) + 4H^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l) + CO_2(g)$
(e) $CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

4.83 (a) Não ocorre reação (b) $Zn(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(s)$ (c) não ocorre reação (d) $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$ (e) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ (f) não ocorre reação **4.86** 1,70 mol/L de KBr **4.89** 30 mols de Na^+ **4.91** 0,368 mol/L de H_2O_2 **4.93** $1,81 \times 10^{19}$ íons de Na^+ **4.96** $5,1 \times 10^3$ kg de Na_2CO_3 **4.99** 0,233 mol/L de Cl^- **4.102** (a) +5 (b) arsenato de prata (c) 5,22% de As

Capítulo 5

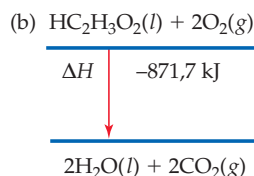
5.1 Um objeto pode possuir energia em virtude de seu movimento ou posição. A energia cinética depende da massa do objeto e de sua velocidade. A energia potencial depende da posição do objeto em relação ao corpo com o qual ele interage. **5.3** (a) 84 J (b) 20 cal (c) Quando a bola atinge a areia, sua velocidade (e conseqüentemente sua energia cinética) cai para zero. Grande parte da energia cinética é transferida para a areia, que se deforma quando a bola aterrissa. Parte da energia é liberada como calor pela fricção entre a bola e a areia. **5.5** 1 Btu = 1.054 J **5.7** $2,1 \times 10^3$ kcal **5.9** Quando a bala levanta contra a força da gravidade, a energia cinética fornecida pelo revólver de ar é transformada em energia potencial. Quando toda a energia cinética for transformada em energia potencial (ou perda como calor por fricção), a bala pára de subir e cai à Terra. Em princípio, se energia cinética suficiente pudesse ser fornecida para a bala, ela poderia escapar da força de gravidade e mover-se para o espaço. Para um revólver de ar e uma bala, isto é praticamente impossível. **5.11** (a) O *sistema* é a parte bem definida do universo cujas alterações de energia estão sendo estudadas. (b) Um sistema fechado pode trocar calor, mas não massa, com sua vizinhança. **5.13** (a) *Trabalho* é uma força aplicada sobre uma distância. (b) A quantidade de trabalho executado é a ordem de grandeza da força vezes a distância sobre a qual ela é aplicada. $w = f \times d$. **5.15** (a) Gravidade; o trabalho é realizado uma vez que a força da gravidade é oposta e o lápis é levantado. (b) Força mecânica; o trabalho é realizado uma vez que a força da mola comprimida é oposta quando a mola é comprimida por certa distância. **5.17** (a) Em qualquer alteração física ou química, a energia não pode ser criada nem destruída; a energia é conservada. (b) A *energia interna* (E) de um sistema é a soma de todas as energias cinética e potencial dos componentes do sistema. (c) A energia interna aumenta quando o trabalho é realizado no sistema e quando o calor é transferido ao sistema.

5.19 (a) $\Delta E = -152$ kJ, exotérmico (b) $\Delta E = +0,75$ kJ, endotérmico (c) $\Delta E = +14,0$ kJ, endotérmico **5.21** (a) O sistema (iii) é endotérmico. (b) $\Delta E < 0$ para o sistema (iii). (c) $\Delta E > 0$ para os sistemas (i) e (ii). **5.23** (a) Como pouco ou nenhum trabalho é realizado pelo sistema no caso (2), o gás absorverá a maior parte da energia como calor; o gás do caso (2) terá a temperatura mais alta. (b) No caso (2) $w \approx 0$ e $q \approx 100$ J. No caso (1), uma quantidade significativa de energia será usada para realizar trabalho na vizinhança ($-w$), mas parte será absorvida como calor ($+q$). (c) ΔE é maior para o caso (2) porque todos 100 J aumentam a energia interna do sistema, em vez de uma parte da energia realizar trabalho na vizinhança. **5.25** (a) Uma *função de estado* é a propriedade que depende apenas do estado físico (pressão temperatura etc.) do sistema, e não do caminho usado para chegar ao estado atual. (b) Energia interna *é* uma função de estado; trabalho *não é* uma função de estado. (c) Temperatura é uma função de estado; não importando quão quente ou fria a amostra estava, a temperatura depende unicamente de sua condição presente. **5.27** (a) Para os muitos processos que ocorrem à pressão atmosférica constante, a variação de entalpia é uma medida significativa da variação de energia associada ao processo. (b) Somente sob condições de pressão constante o ΔH para o processo é igual ao calor transferido durante o processo. (c) O processo é exotérmico.

5.29 (a) $HC_2H_3O_2(l) + 2O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2CO_2(g)$, $\Delta H = -871,7$ kJ

(b) $HC_2H_3O_2(l) + 2O_2(g)$

ΔH −871,7 kJ

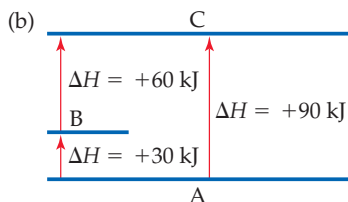
$2H_2O(l) + 2CO_2(g)$

5.31 O reagente, $2Cl(g)$, tem a entalpia mais alta.

5.33 (a) Exotérmica (b) −59 kJ de calor transferido (c) 6,43 g de MgO produzidos (d) +112 kJ de calor absorvido **5.35** (a) −35,4 kJ (b) −0,759 kJ (c) +12,3 J **5.37** A pressão constante, $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$. Os valores tanto de P quanto de ΔV ou T e de Δn precisam ser conhecidos para calcular ΔE a partir de ΔH. **5.39** $\Delta E = -125$ kJ, $\Delta H = -89$ kJ **5.41** (a) $\Delta H = +726,5$ kJ (b) $\Delta H = -1.453$ kJ (c) A reação exotérmica direta é mais provável de ser termodinamicamente favorecida. (d) A vaporização é endotérmica. Se o produto fosse $H_2O(g)$, a reação seria mais endotérmica e teria ΔH menos negativo. **5.43** (a) J/°C ou J/K (b) $J\ g^{-1}\ °C^{-1}$ ou $J\ g^{-1}\ K^{-1}$ **5.45** (a) 4,184 $J\ g^{-1}\ K^{-1}$ (b) 774 J/°C (c) 904 kJ **5.47** $3,47 \times 10^4$ J

5.49 $\Delta H = -45,7$ kJ/mol de NaOH **5.51** $\Delta E_r = -25,5$ kJ/g de $C_6H_4O_2$ ou $-2,75 \times 10^3$ kJ/mol de $C_6H_4O_2$

5.53 (a) A capacidade de calor do calorímetro completo = 14,4 $J\ g^{-1}\ K^{-1}$ (b) 5,40 °C **5.55** Se uma reação pode ser descrita como uma série de etapas, o ΔH para a reação é a soma das variações de entalpia para cada etapa. Desde que possamos des-

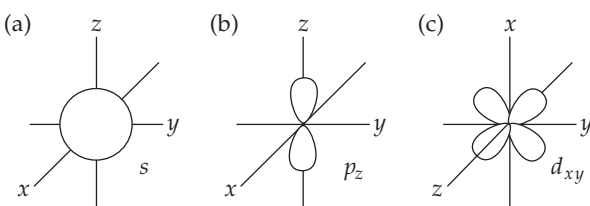
crever um caminho onde o ΔH para cada etapa seja conhecido, o ΔH para qualquer processo pode ser calculado.
5.57 (a) $\Delta H = +90$ kJ

(b) C; $\Delta H = +60$ kJ; B; $\Delta H = +30$ kJ; A; $\Delta H = +90$ kJ

O processo de A formando C pode ser descrito como A formando B e B formando C. **5.59** $\Delta H = -1.300{,}0$ kJ **5.61** $\Delta H = -2{,}49 \times 10^3$ kJ **5.63** (a) As *condições padrão* para variações de entalpia são $P = 1$ atm e alguma temperatura comum, normalmente 298 K. (b) *Entalpia de formação* é a variação de entalpia que ocorre quando um composto é formado a partir de seus elementos componentes. (c) *Entalpia de formação padrão* ΔH_f° é a variação de entalpia que acompanha a formação de um mol de uma substância dos elementos em seus estados padrão. **5.65** Sim, ainda seria possível ter tabelas de entalpias padrão de formação como a Tabela 5.3. Entalpias de formação padrão são a diferença de entalpia líquida entre um composto e seus elementos componentes em seus estados padrão. Não importando o valor da entalpia de formação dos elementos, a ordem de grandeza da diferença nas entalpias deve ser a mesma (supondo que a mesma reação seja estequiométrica).
5.67 (a) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$, $\Delta H_f^\circ = -46{,}19$ kJ
(b) $\frac{1}{8}S_8(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$, $\Delta H_f^\circ = -296{,}9$ kJ
(c) $Rb(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow RbClO_3(s)$, $\Delta H_f^\circ = -392{,}4$ kJ
(d) $N_2(g) + 2H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$,
$\Delta H_f^\circ = -365{,}6$ kJ **5.69** $\Delta H_r^\circ = -847{,}6$ kJ
5.71 (a) $\Delta H_r^\circ = -196{,}6$ kJ (b) $\Delta H_r^\circ = 37{,}1$ kJ
(c) $\Delta H_r^\circ = -556{,}7$ kJ (d) $\Delta H_r^\circ = -68{,}3$ kJ
5.73 $\Delta H_f^\circ = -248$ kJ **5.75** $\Delta H_f^\circ = -924{,}8$ kJ
5.77 (a) $C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(g)$,
$\Delta H = -5.069$ kJ (b) $8C(s, \text{gr}) + 9H_2(g) \longrightarrow C_8H_{18}(l)$
(c) $\Delta H_f^\circ = -255$ kJ **5.79** (a) O *calor de combustão* é a quantidade de calor produzido quando um grama de uma substância (combustível) entra em combustão. (b) Glicose, $C_6H_{12}O_6$, é o *açúcar do sangue*. Sua importância deve-se ao fato de a glicose ser o combustível que é carregado pelo sangue para as células e entrar em combustão para produzir energia no corpo. (c) 5 g de gordura **5.81** 104 ou 1×10^2 Cal/porção **5.83** 59,7 Cal **5.85** (a) $\Delta H_{comb} = -1.850$ kJ/mol de C_3H_4, -1.926 kJ/mol de C_3H_6, -2044 kJ/mol de C_3H_8 (b) $\Delta H_{comb} = -4{,}61 \times 10^4$ kJ/kg de C_3H_4, $-4{,}58 \times 10^4$ kJ/kg de C_3H_6, $-4{,}635 \times 10^4$ kJ/kg de C_3H_8 (c) Essas três substâncias produzem aproximadamente quantidades idênticas de calor por unidade de massa, mas o propano é marginalmente mais alto do que as outras duas. **5.87** (a) 469,4 m/s (b) $5{,}124 \times 10^{-21}$ J (c) 3,086 kJ/mol **5.90** A reação espontânea do *airbag* é provavelmente exotérmica, com $-\Delta H$ e, portanto, $-q$. Quando o *airbag* infla, trabalho é realizado pelo sistema, portanto, o sinal de w também é negativo. **5.93** (a) $q = 0$, $w > 0$, $\Delta E > 0$ (b) O sinal de q é negativo. As mudanças em estado descritas em ambos os casos são idênticas. ΔE é o mesmo nos dois casos, mas a distribuição de energia transferida como o trabalho ou o calor é diferente nos dois cenários. **5.96** $1{,}8 \times 10^4$ ou 18.000 tijolos
5.100 (a, b) $CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2H_2O(l)$, $\Delta H^\circ = -496{,}9$ kJ; $CH_4(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) + 2H_2O(l)$, $\Delta H^\circ = -607{,}4$ kJ; $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$, $\Delta H^\circ = -890{,}4$ kJ (c) Supondo que $O_2(g)$ esteja presente em excesso, a reação que produz $CO_2(g)$ tem o ΔH mais negativo por mol de CH_4 queimado e, portanto, os produtos mais termodinamicamente estáveis. **5.103** 1,3-butadieno: (a) $\Delta H = -2.543{,}4$ kJ/mol de C_4H_6 (b) 47 kJ/g (c) 11,18% de H; 1-buteno: (a) $\Delta H = -2.718{,}5$ kJ/mol de C_4H_8 (b) 48 kJ/g (c) 14,37% de H; *n*-butano: (a) $\Delta H = -2.878{,}5$ kJ/mol de C_4H_{10} (b) 50 kJ/g (c) 17,34% de H (d) Conforme a porcentagem em massa de H aumenta, o calor de combustão (kJ/g) do hidrocarboneto também aumenta, dado o mesmo número de átomos de C. Um gráfico dos dados sugere que a porcentagem em massa de H e o calor de combustão são diretamente proporcionais quando o número de átomos de C for constante. **5.107** (a) $1{,}479 \times 10^{-18}$ J/molécula (b) 1×10^{-15} J/fóton. O raio X tem aproximadamente 1.000 vezes mais energia do que o que é produzido pela combustão de 1 molécula de $CH_4(g)$. **5.111** (a) 3,18 g de Cu (b) $Cu(OH)_2$ (c) $CuSO_4(aq) + 2KOH(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + K_2SO_4(aq)$, $Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$ (d) $\Delta H = -52$ kJ

Capítulo 6

6.1 (a) Metros (b) 1/segundos (c) metros/segundo **6.3** (a) Verdadeira (b) Falsa. A freqüência da radiação diminui com o aumento do comprimento de onda. (c) Falsa. A luz ultravioleta tem comprimentos de onda menores do que a luz visível. (d) Falsa. A radiação eletromagnética e as ondas sonoras movem-se com diferentes velocidades. **6.5** Comprimento de onda de raios X < ultravioleta < luz verde < luz vermelha < infravermelho < ondas de rádio **6.7** (a) $6{,}63 \times 10^{20}$ s^{-1} (b) $1{,}18 \times 10^{-8}$ m (c) nenhuma das duas é visível (d) $2{,}25 \times 10^6$m
6.9 $6{,}88 \times 10^{14}$ s^{-1}; azul **6.11** (a) *Quantização* significa que a energia só pode ser absorvida ou emitida em quantidades específicas ou em múltiplos dessas quantidades. Essa quantidade mínima de energia é igual a uma constante vezes a freqüência da radiação absorvida ou emitida; $E = h\nu$. (b) Em atividades cotidianas, objetos macroscópicos como nossos corpos ganham e perdem quantidades totais de energia bem maiores do que um único quantum $h\nu$. O ganho ou a perda do relativamente minúsculo quantum de energia não são notados. **6.13** (a) $2{,}45 \times 10^{-19}$ J (b) $1{,}80 \times 10^{-20}$ J (c) 25,3 nm; ultravioleta **6.15** (a) $\lambda = 3{,}3\,\mu$m, $E = 6{,}0 \times 10^{-20}$ J; $\lambda = 0{,}154\,\mu$m, $E = 1{,}29 \times 10^{-15}$ J (b) O fóton de 3,3 μm está na região do infravermelho e o fóton de 0,154 nm está na região dos raios X; o fóton do raio X tem a maior energia. **6.17** (a) $6{,}11 \times 10^{-19}$ J/fóton (b) 368 kJ/mol (c) $1{,}64 \times 10^{15}$ fótons **6.19** $8{,}1 \times 10^{16}$ fótons/s
6.21 (a) $E_{min} = 7{,}22 \times 10^{-19}$ J (b) $\lambda = 275$ nm (c) $E_{120} = 1{,}66 \times 10^{-18}$J. A energia em excesso do fóton de 120 nm é convertida na energia cinética do elétron emitido. $E_c = 9{,}3 \times 10^{-19}$ J/elétron. **6.23** Quando aplicada a átomos, a idéia de energias quantizadas significa que apenas certos valores de ΔE são permitidos. Estes são representados pelas linhas no espectro de emissão de átomos excitados. **6.25** (a) Emitida (b) absorvida (c) emitida **6.27** $E_2 = -5{,}45 \times 10^{-19}$ J; $E_6 = -0{,}606 \times 10^{-19}$ J; $\Delta E = 4{,}84 \times 10^{-19}$ J; $\lambda = 410$ nm, visível, violeta **6.29** (a) Apenas linhas com $n_f = 2$ representam valores de ΔE e comprimentos de onda que ficam na porção visível do espectro. Linhas com $n_f = 1$ têm comprimentos de onda menores e linhas com $n_f > 2$ têm

comprimentos de onda maiores do que a radiação visível. (b) $n_i = 3$, $n_f = 2$; $\lambda = 6{,}56 \times 10^{-7}$ m; essa é a linha vermelha a 656 nm; $n_i = 4$, $n_f = 2$; $\lambda = 4{,}86 \times 10^{-7}$ m; esta é a linha azul a 486 nm; $n_i = 5$, $n_f = 2$; $\lambda = 4{,}34 \times 10^{-7}$ m; esta é a linha violeta a 434 nm. **6.31** (a) Região ultravioleta (b) $n_i = 6$, $n_f = 1$ **6.33** (a) $\lambda = 5{,}6 \times 10^{-37}$ m; (b) $\lambda = 2{,}65 \times 10^{-34}$ m (c) $\lambda = 2{,}3 \times 10^{-13}$ m **6.35** $4{,}14 \times 10^{3}$ m/s **6.37** (a) $\Delta x \geq 4 \times 10^{-27}$ m (b) $\Delta x = 3 \times 10^{-10}$ m **6.39** O modelo de Bohr afirma com 100% de certeza que o elétron no hidrogênio pode ser encontrado a 0,53 Å do núcleo. O modelo da mecânica quântica é um modelo estatístico que afirma a probabilidade de se encontrar o elétron em certas regiões em volta do núcleo. Enquanto 0,53 Å é o raio com a maior probabilidade, essa probabilidade é sempre menor do que 100%. **6.41** (a) $n = 4$, $l = 3, 2, 1, 0$ (b) $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ **6.43** (a) $3p$: $n = 3$, $l = 1$ (b) $2s$: $n = 2$, $l = 0$ (c) $4f$: $n = 4$, $l = 3$ (d) $5d$: $n = 5$, $l = 2$ **6.45** (a) impossível, $1p$ (b) possível (c) possível (d) impossível, $2d$

6.47

6.49 (a) Os orbitais $1s$ e $2s$ do átomo de hidrogênio têm a mesma forma esférica total, mas o orbital $2s$ tem uma extensão radial maior e um nó a mais do que o orbital $1s$. (b) Um único orbital $2p$ é direcional em que sua densidade de elétron é concentrada ao longo de um dos três eixos cartesianos do átomo. O orbital $d_{x^2-y^2}$ tem densidade de elétron ao longo dos eixos x e y, enquanto o orbital p_x tem densidade somente ao longo do eixo x. (c) A distância média de um elétron ao núcleo em um orbital $3s$ é maior do que para um elétron em um orbital $2s$. (d) $1s < 2p < 3d < 4f < 6s$ **6.51** (a) No átomo de hidrogênio, orbitais com o mesmo número quântico principal, n, têm a mesma energia. (b) Em um átomo com muitos elétrons (átomo polieletrônico), para um dado valor de n, a energia do orbital aumenta com o aumento do valor de l: $s < p < d < f$ **6.53** (a) $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ (b) um ímã com forte campo magnético não homogêneo (c) eles devem ter valores de m_s diferentes; o princípio de exclusão de Pauli **6.55** (a) 10 (b) 2 (c) 6 (d) 14 **6.57** (a) Cada quadrícula representa um orbital. (b) O spin do elétron é representado pelo sentido das semiflechas. (c) Não. Em Be, não há elétrons nos subníveis que têm orbitais degenerados, de forma que a regra de Hund não é usada. **6.59** (a) Cs, [Xe]$6s^1$ (b) Ni, [Ar]$4s^2 3d^8$ (c) Se, [Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^4$ (d) Cd, [Kr]$5s^2 4d^{10}$ (e) Ac, [Rn] $7s^2 6d^1$ (f) Pb, [Xe]$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

6.61

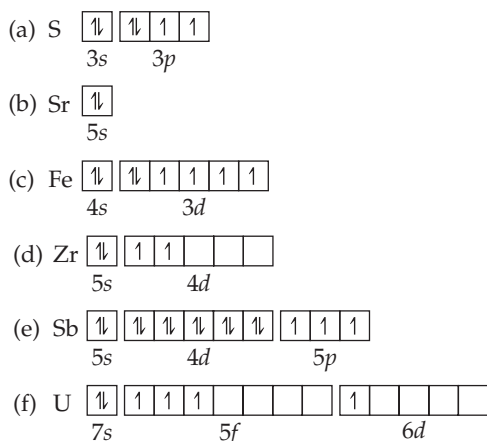
(a) S [⥮] [⥮][↿][↿] — $3s$ $3p$

(b) Sr [⥮] — $5s$

(c) Fe [⥮] [⥮][↿][↿][↿][↿] — $4s$ $3d$

(d) Zr [⥮] [↿][↿][ ][ ][ ] — $5s$ $4d$

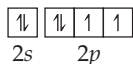
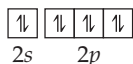
(e) Sb [⥮] [⥮][⥮][⥮][⥮][⥮] [↿][↿][↿] — $5s$ $4d$ $5p$

(f) U [⥮] [↿][↿][↿][ ][ ][ ][ ] [↿][ ][ ][ ][ ] — $7s$ $5f$ $6d$

(a) 2 elétrons desemparelhados (b) 0 elétrons desemparelhados (c) 4 elétrons desemparelhados (d) 2 elétrons desemparelhados (e) 3 elétrons desemparelhados (f) 4 elétrons desemparelhados **6.63** (a) Mg (b) Al (c) Cr (d) Te **6.65** (a) O quinto elétron preencheria o subnível $2p$ antes do $3s$. (b) O cerne é [He], ou a configuração eletrônica mais externa deveria ser $3s^2 3p^3$. (c) O subnível $3p$ seria preenchido antes do $3d$. **6.67** $\lambda_A = 3{,}6 \times 10^{-8}$ m, $\lambda_B = 8{,}0 \times 10^{-8}$ m (b) $\nu_A = 8{,}4 \times 10^{15}$ s^{-1}, $\nu_B = 3{,}7 \times 10^{15}$ s^{-1} (c) A, ultravioleta; B, ultravioleta **6.69** 46,7 min **6.71** $1{,}6 \times 10^{18}$ fótons **6.73** $3{,}6 \times 10^{6}$ fótons/s, $1{,}3 \times 10^{-12}$ J/ s **6.75** (a) A radiação do sol é um espectro contínuo. Quando átomos gasosos na atmosfera solar são expostos a essa radiação, os elétrons nesses átomos mudam de seu estado fundamental para um de vários estados excitados permitidos. Assim, as linhas escuras são os comprimentos de onda que correspondem às mudanças de energia permitidas em átomos da atmosfera solar. O *background* contínuo representa todos os outros comprimentos de ondas da radiação solar. (b) O cientista deve registrar o espectro de absorção do neônio puro ou outros elementos de interesse. As linhas pretas devem aparecer nos mesmos comprimentos de onda, não importando a fonte de neônio. **6.77** $v = 1{,}02 \times 10^{7}$ m/s **6.79** (a) l (b) n e l (c) m_s (d) m_l **6.81** (a) 1 (b) 3 (c) 5 (d) 9 **6.83** (a) O plano xy, onde $z = 0$ (b) Os planos yz e xz, onde $x = 0$ e $y = 0$ (c) os planos que cortam os eixos x e y e contêm o eixo z, onde $x^2 - y^2 = 0$ **6.85** Mt, [Rn] $7s^2 5f^{14} 6d^7$ **6.87** $1{,}7 \times 10^{28}$ fótons

Capítulo 7

7.1 Mendeleev colocou elementos com propriedades químicas físicas similares dentro de uma família ou coluna da tabela. Para os elementos não conhecidos, ele deixou espaços em branco. Ele previu propriedades para os 'espaços em branco' com base nas propriedades de outros elementos na família e em cada lado. **7.3** (a) *Carga nuclear efetiva*, Z_{ef}, é uma representação do campo elétrico médio sofrido por um único elétron. É o ambiente de média criado pelo núcleo e os outros elétrons na molécula, expresso como uma carga positiva líquida no núcleo. (b) Da esquerda para a direita em um período, a carga nuclear efetiva aumenta. **7.5** (a) K, 1+ (b) Br, 7+ **7.7** Os elétrons $n = 3$ em Kr sofrem uma carga nuclear efetiva maior e conseqüentemente têm maior probabilidade de estar perto do núcleo. **7.9** Os raios atômicos são determinados pelas distâncias entre átomos em situações variadas. Os raios de ligação são calculados pela separação internuclear de dois átomos unidos por uma ligação química. Os raios de Van der Waals são calculados pela separação internuclear entre dois átomos gasosos que colidem e se movimentam separadamente mas não se ligam. **7.11** 1,44 Å **7.13** A partir da soma dos raios atômicos, As — I = 2,54 Å. Isso é bem próximo ao valor experimental de 2,55 Å. **7.15** (a) Diminui (b) aumenta (c) F < S < P < As **7.17** (a) Be < Mg < Ca (b) Br < Ge < Ga (c) Si < Al < Tl **7.19** (a) As repulsões eletrostáticas são reduzidas pela remoção de um elétron de um átomo neutro, a carga nuclear efetiva aumenta e o cátion é menor. (b) A repulsão eletrostática adicional produzida pela adição de um elétron a um átomo neutro diminui a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência e aumenta o tamanho do ânion. (c) Descendo na coluna, os elétrons de valência estão mais distantes do núcleo e sofrem maior blindagem dos elétrons internos. A maior extensão radial dos elétrons de valência excede o aumento em Z. **7.21** A esfera azul é um metal; seu tamanho diminui em reação, característica da mudança em raio quando um átomo de metal forma um cátion. A esfera vermelha é um não-metal;

seu tamanho aumenta em reação, característica da mudança em raio quando um átomo de não-metal forma um ânion. **7.23** (a) Uma série *isoeletrônica* é um grupo de átomos ou íons que têm o mesmo número de elétrons. (b) (i) Cl^-: Ar (ii) Se^{2-} : Kr (iii) Mg^{2+} : Ne **7.25** (a) Como o número de elétrons em uma série isoeletrônica é o mesmo, os efeitos de repulsão e de blindagem são normalmente similares para as diferentes partículas. À medida que Z aumenta, os elétrons de valência são mais fortemente atraídos pelo núcleo e o tamanho da partícula diminui. (b) Um elétron $2p$ em Na^+ **7.27** (a) $Se < Se^{2-} < Te^{2-}$ (b) $Co^{3+} < Fe^{3+} < Fe^{2+}$
(c) $Ti^{4+} < Sc^{3+} < Ca$ (d) $Be^{2+} < Na^+ < Ne$
7.29 $Te(g) \longrightarrow Te^+(g) + e^-$; $Te^+(g) \longrightarrow Te^{2+}(g) + e^-$; $Te^{2+}(g) \longrightarrow Te^{3+}(g) + e^-$ **7.31** (a) De acordo com a lei de Coulomb, a energia de um elétron em um átomo é negativa. Para aumentar a energia do elétron e removê-lo do átomo, a energia deve ser adicionada ao átomo. A energia de ionização, ΔE para este processo, é positiva. (b) F tem uma primeira energia de ionização maior que O porque F tem Z_{ef} maior e os elétrons mais externos em ambos os elementos estão aproximadamente à mesma distância do núcleo. (c) A segunda energia de ionização de um elemento é maior do que a primeira porque mais energia é necessária para superar Z_{ef} maior do cátion 1+ do que a do átomo neutro. **7.33** (a) Quanto menor o átomo, maior sua primeira energia de ionização (dos elementos não radioativos). (b) He tem a maior e Cs tem a menor primeira energia de ionização. **7.35** (a) Ne (b) Mg (c) Cr (d) Br (e) Ge **7.37** (a) Sb^{3+}, $[Kr]5s^24d^{10}$ (b) Ga^+, $[Ar]4s^23d^{10}$ (c) P^{3-}, $[Ne]3s^23p^6$ ou [Ar] (d) Cr^{3+}, $[Ar]3d^3$ (e) Zn^{2+}, $[Ar]3d^{10}$ (f) Ag^+, $[Kr]4d^{10}$
7.39 (a) Co^{2+}, $[Ar]3d^7$, 3 elétrons desemparelhados (b) In^+, $[Kr]5s^24d^{10}$, 0 elétron desemparelhado **7.41** Energia de ionização: $Se(g) \longrightarrow Se^+(g) + e^-$; $[Ar]4s^23d^{10}4p^4 \longrightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^3$; afinidades eletrônicas: $Se(g) + e^- \longrightarrow Se^-(g)$; $[Ar]\,4s^23d^{10}4p^4 \longrightarrow [Ar]\,4s^23d^{10}4p^5$ **7.43** Li + 1e⁻ ⟶ Li–; $[He]\,2s^1 \longrightarrow [He]2s^2$; $Be + 1e^- \longrightarrow Be^-$; $[He]2s^2 \longrightarrow [He]2s^22p^1$. A adição de um elétron a Li completa o subnível $2s$. O elétron adicionado sofre praticamente a mesma carga nuclear efetiva que o outro elétron de valência; há uma estabilização total e ΔE é negativo. Um elétron extra em Be ocuparia o subnível $2p$ de maior energia. Esse elétron é blindado de toda a carga nuclear pelos elétrons $2s$ e não sofre uma estabilização em energia; ΔE é positivo. **7.45** Quanto menor a primeira energia de ionização de um elemento, maior o caráter metálico daquele elemento.
7.47 (a) Li (b) Na (c) Sn (d) Al **7.49** Iônico: MgO, Li_2O, Y_2O_3; molecular: SO_2, P_2O_5, N_2O, XeO_3. Compostos iônicos são formados pela combinação de um metal e um não-metal; compostos moleculares são formados por dois ou mais não-metais. **7.51** (a) Um óxido ácido dissolvido em água produz uma solução ácida; um óxido básico dissolvido em água produz uma solução básica. (b) Óxidos de não-metais, como SO_3, são ácidos; óxidos de metais, como CaO, são básicos.
7.53 (a) $BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq)$
(b) $FeO(s) + 2HClO_4(aq) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l)$
(c) $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$
(d) $CO_2(g) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$
7.55 (a) Na, $[Ne]3s^1$; Mg, $[Ne]3s^2$ (b) Ao formarem íons, ambos adotam a configuração estável de Ne; Na perde um elétron e Mg perde dois elétrons para conseguir essa configuração. (c) A carga nuclear efetiva de Mg é maior, portanto sua energia de ionização é maior. (d) Mg é menos reativo porque tem uma energia de ionização mais alta. (e) O raio atômico de Mg é menor porque a carga nuclear efetiva é maior. **7.57** (a) Ca é mais reativo porque tem uma energia de ionização mais baixa do que Mg. (b) K é mais reativo porque tem uma energia de ionização mais baixa do que Ca.
7.59 (a) $2K(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2KCl(s)$
(b) $SrO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Sr(OH)_2(aq)$
(c) $4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$
(d) $2Na(s) + S(l) \longrightarrow Na_2S(s)$ **7.61** H, $1s^1$; Li, [He] $2s^1$; F, $[He]2s^22p^5$. Como Li, H tem apenas um elétron de valência, e seu número de oxidação mais comum é +1. Como F, H necessita apenas de um elétron para adotar a configuração eletrônica estável do gás nobre mais próximo; tanto H como F podem existir no estado de oxidação –1. **7.63** (a) F, [He] $2s^22p^5$; Cl, $[Ne]3s^23p^5$ (b) F e Cl estão no mesmo grupo, e ambos adotam uma carga iônica de 1–. (c) Os elétrons de valência $2p$ em F estão mais próximos do núcleo e mais fortemente seguros do que os elétrons $3p$ de Cl, portanto a energia de ionização de F é maior. (a) A alta energia de ionização de F acoplada a uma afinidade eletrônica exotérmica relativamente grande o faz mais reativo do que Cl em relação a H_2O. (e) Enquanto F tem aproximadamente a mesma carga nuclear efetiva que Cl, seu pequeno raio atômico dá origem a grandes repulsões quando um elétron extra é adicionado, portanto a afinidade eletrônica de F como um todo é menos exotérmica do que a de Cl (f) Os elétrons de valência $2p$ em F estão mais próximos do núcleo, tornando o raio atômico menor do que o de Cl.
7.65 Sob condições ambiente, os elementos do grupo 8A são todos gases extremamente não reativos, de forma que o nome ‘gases inertes’ pareceu apropriado. É inapropriado uma vez que foi descoberto que tanto Xe quanto Kr reagem com substâncias que têm forte tendência a remover elétrons, como F_2.
7.67 (a) $2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$ (b) $Xe(g) + F_2(g) \longrightarrow XeF_2(g)$; $Xe(g) + 2F_2(g) \longrightarrow XeF_4(s)$; $Xe(g) + 3F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$; (c) $S(s) + H_2(g) \longrightarrow H_2S(g)$ (d) $2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(aq) + O_2(g)$ **7.69** (a) Te tem mais caráter metálico e é melhor condutor elétrico. (a) À temperatura ambiente, as moléculas de oxigênio são diatômicas e existem na fase de gás. As moléculas de enxofre são anéis de 8 membros e existem no estado sólido. (c) O cloro é geralmente mais reativo do que o bromo porque os átomos de Cl têm maior (mais exotérmica) afinidade eletrônica do que os átomos de Br. **7.71** Até Z = 83, há três instâncias onde as massas atômicas são invertidas em relação aos números atômicos: Ar e K; Co e Ni; Te e I. Em cada caso o isótopo mais abundante do elemento com o maior número atômico tem mais um próton, porém menos nêutrons do que o elemento com o menor número atômico. O menor número de nêutrons faz com que o elemento com o maior Z tenha massa atômica menor do que a esperada. **7.73** (a) Na (b) Si^{3+} (c) Quanto maior a carga nuclear efetiva sofrida por um elétron de valência, maior a energia de ionização para aquele elétron. De acordo com a Tabela 7.2, I_1 para Na é 496 kJ/mol. I_4 para Si é 4.360 kJ/mol. **7.76** (a) A distância Mo — F = 2,16 Å (b) A distância S — F = 1,73 Å (c) A distância Cl — F = 1,70 Å **7.79** O subnível completo $4f$ em Hf leva a uma maior mudança em Z e Z_{ef}, indo de Zr para Hf do que indo de Y para La. Este maior aumento em Z_{ef} indo de Zr para Hf leva a um aumento menor no raio atômico do que indo de Y para La. **7.82** Energia de ionização de F^-: $F^-(g) \longrightarrow F(g) + 1e^-$; afinidade eletrônica de F: $F(g) + 1e^- \longrightarrow F^-(g)$. Os dois processos são o inverso um do outro. As energias são iguais em módulo mas opostas em sinal. $I_1(F^-) = -E(F)$.

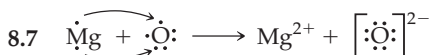
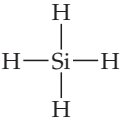
7.84 O, $[He]2s^2 2p^4$ — ⇅ (2s) ⇅ ↑ ↑ (2p)

O^{2-}, $[He]2s^2 2p^6 = [Ne]$ — ⇅ (2s) ⇅ ⇅ ⇅ (2p)

O^{3-}, $[Ne]3s^1$ — O terceiro elétron seria adicionado ao orbital 3*s*, que está mais longe do núcleo e mais fortemente blindado pelo cerne [Ne]. A atração total desse elétron 3*s* pelo núcleo do oxigênio não é grande o bastante para que O^{3-} seja uma partícula estável.

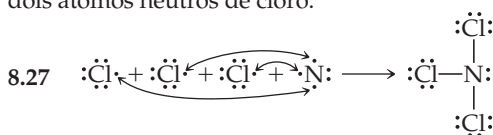
7.86 (a) Os metais do grupo 2B têm subníveis $(n-1)d$ completos. Um elétron adicional ocuparia um subnível *np* e seria substancialmente blindado tanto por elétrons *ns* como $(n-1)d$. Esse não é um estado de energia mais baixo do que o átomo neutro e um elétron livre. (b) Os elementos do grupo 1B têm a configuração eletrônica genérica $ns^1(n-1)d^{10}$. Um elétron adicional completaria o subnível *ns* e sofreria repulsão do outro elétron *ns*. Descendo no grupo, o tamanho do subnível *ns* aumenta e o efeito de repulsão diminui, sendo que a carga nuclear efetiva aumenta e as afinidades eletrônicas se tornam mais negativas. **7.89** $O_2 < Br_2 < K < Mg$. O_2 e Br_2 são não-metais apolares. O_2, com massa molar bem menor, deve ter o ponto de fusão mais baixo. K e Mg são sólidos metálicos com pontos de fusão mais altos do que os dois não-metais. Como os metais alcalinos terrosos são tipicamente mais duros, mais densos, de maior ponto de fusão que os metais alcalinos, Mg deve ter o ponto de fusão mais alto do grupo. Essa ordem de pontos de fusão é confirmada pelos dados nas tabelas 7.4, 7.5, 7.6 e 7.7. **7.91** A energia de ionização aumenta ao mover um quadro para a direita em uma linha horizontal da tabela, e diminui ao movê-lo para baixo em uma família. De forma semelhante, a massa atômica diminui ao mover um quadro para a direita e aumenta ao movê-lo para baixo. Assim, dois elementos como Li e Mg que estão relacionados diagonalmente tendem a ter energias de ionização e tamanhos atômicos similares, o que dá origem a algumas similaridades no comportamento químico. **7.94** O cloro e o bromo estão bem mais próximos em energia de ionização e afinidade eletrônica do carbono do que estão dos metais. O carbono tem tendência muito maior do que um metal em manter seus elétrons e pelo menos alguma atração pelos elétrons de outros elementos. O carbono não é suscetível em formar um simples cátion, portanto os compostos de carbono e os halogêneos são moleculares, em vez de iônicos. **7.96** (a) Li, $[He]2s^1$; $Z_{ef} \approx 1+$ (b) $I_1 \approx 5{,}45 \times 10^{-19}$ J/átomo ≈ 328 kJ/mol (c) O valor estimado de 328 kJ/mol é menor do que o valor da Tabela 7.4 de 520 kJ/mol. Nossa estimativa para Z_{ef} foi um limite mais baixo; os elétrons de cerne [He] não blindam perfeitamente os elétrons 2*s* da carga nuclear. (d) Com base na energia de ionização experimental, $Z_{ef} = 1{,}26$. Este valor é maior do que o calculado no item (a), o que é coerente com a explicação do item (c). **7.99** (a) Mg_3N_2 (b) $Mg_3N_2(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3MgO(s) + 2NH_3(g)$; a força diretora é a produção de $NH_3(g)$ (c) 17% de Mg_3N_2 (d) $3Mg(s) + 2NH_3(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s) + 3H_2(g)$. NH_3 é o reagente limitante e 0,46 g de H_2 são formados. (e) $\Delta H^\circ_r = -368{,}70$ kJ

Capítulo 8

8.1 (a) Os elétrons de valência são os que participam de ligações químicas. Isso normalmente significa os elétrons além da configuração de gás nobre de cerne do átomo, apesar de algumas vezes serem apenas os elétrons do nível mais externo. (b) Um átomo de nitrogênio tem 5 elétrons de valência. (c) O átomo (Si) tem 4 elétrons de valência.
8.3 P, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Um elétron 3*s* é um elétron de valência; um elétron 2*s* (ou 1*s*) não é um elétron de valência. O elétron de valência 3*s* está envolvido em ligação química, enquanto o elétron que não é de valência 2*s* nem 1*s* não está.

8.5 (a) ·Ċa· (b) :P̈· (c) :N̈e: (d) ·Ḃ·

8.7 ·Mġ + ·Ö: ⟶ Mg^{2+} + $[:\ddot{O}:]^{2-}$

8.9 K perde um único elétron de valência, enquanto Ca perde dois elétrons para conseguir um octeto completo. A remoção de um elétron do cerne de K^+ ou de Ca^{2+} seria energeticamente desfavorável porque os elétrons mais internos são estabilizados por uma forte atração eletrostática pelo núcleo. Mesmo uma grande energia de rede não é suficiente para promover a remoção de um elétron mais interno.
8.11 (a) AlF_3 (b) K_2S (c) Y_2O_3 (d) Mg_3N_2 **8.13** (a) Sr^{2+}, [Kr], configuração de gás nobre (b) Ti^{2+}, $[Ar]3d^2$ (c) Se^{2-}, $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$ = [Kr], configuração de gás nobre (d) Ni^{2+}, $[Ar]3d^8$ (e) Br^-, $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$ = [Kr], configuração de gás nobre (f) Mn^{3+}, $[Ar]3d^4$ **8.15** (a) *Energia de rede* é a energia necessária para separar totalmente um mol de composto iônico sólido em seus íons gasosos. (b) A ordem de grandeza da energia de rede depende das ordens de grandeza das cargas dos dois íons, seus raios e o arranjo de íons na rede. **8.17** KF, 808 kJ/mol; CaO, 3.414 kJ/mol; ScN, 7.547 kJ/mol. As distâncias interiônicas nos três compostos são similares. Para compostos com separações iônicas similares, a energia de rede deve estar relacionada com o produto das cargas dos íons. As energias de rede mostradas anteriormente estão aproximadamente relacionadas como 1:4:9. Pequenas variações devem-se às pequenas diferenças nas separações iônicas. **8.19** Uma vez que as cargas iônicas são as mesmas nos dois compostos, as separações KBr e CsCl devem ser aproximadamente iguais. **8.21** A grande energia atrativa entre Ca^{2+} e O^{2-} contrariamente carregados mais do que compensa a energia necessária para formar Ca^{2+} e O^{2-} a partir dos átomos neutros. **8.23** A energia de rede de RbCl(*s*) é +692 kJ/mol. Esse valor é menor do que a energia de rede para NaCl porque Rb^+ tem maior raio iônico do que Na^+ e, portanto, não consegue aproximar-se de Cl^- tanto quanto Na^+. **8.25** (a) Uma *ligação covalente* é a ligação formada quando dois átomos compartilham um ou mais pares de elétrons. (b) A ligação iônica em NaCl deve-se à forte atração eletrostática entre íons de Na^+ e de Cl^- carregados contrariamente. A ligação covalente em Cl_2 deve-se ao compartilhamento de um par de elétrons por dois átomos neutros de cloro.

8.27 :C̈l· + :C̈l· + :C̈l· + ·Ṅ: ⟶ :C̈l—N(—C̈l:)—C̈l: (NCl_3)

8.29 (a) :Ö═Ö: (b) Uma ligação dupla é necessária porque não há elétrons suficientes para satisfazer a regra do octeto

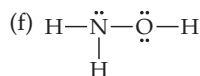
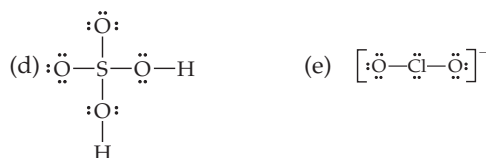
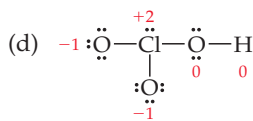
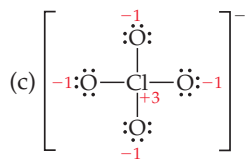
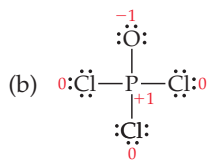
com ligações simples e pares não compartilhados. (c) Quanto maior o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos, menor a distância entre os átomos. Uma ligação dupla O ═ O é menor que uma ligação simples O — O. **8.31** (a) *Eletronegatividade* é a habilidade de um átomo de atrair os elétrons para si em uma molécula. (b) A faixa de eletronegatividades na escala de Pauling é 0,7–4,0. (c) O flúor é o elemento mais eletronegativo. (d) O césio é o elemento menos eletronegativo que não é radioativo. **8.33** (a) S (b) C (c) As (d) Mg **8.35** As ligações em (a), (b) e (d) são polares. O elemento mais eletronegativo em cada ligação polar é: (a) O (b) F (d) O **8.37** (a) Uma molécula polar tem momento de dipolo mensurável enquanto uma molécula apolar tem momento de dipolo líquido igual a zero. (b) Sim. Se X e Y tiverem eletronegatividades diferentes, a densidade eletrônica em torno do átomo mais eletronegativo será maior, produzindo uma separação de carga ou dipolo na molécula. (c) O momento de dipolo, μ, é o produto do módulo das cargas separadas, Q, e a distância entre elas, r. $\mu = Qr$. **8.39** A carga calculada em H e em F é 0,41 *e*. **8.41** (a) MnO_2, iônico (b) Ga_2S_3, iônico (c) CoO, iônico (d) sulfeto de copper (I), iônico (e) trifluoreto de cloro, covalente (f) fluoreto de vanádio (V), iônico

8.43 (a) H—Si—H (com H acima e abaixo do Si) (b) :C≡O: (c) :F̤̈—S̤̈—F̤̈:

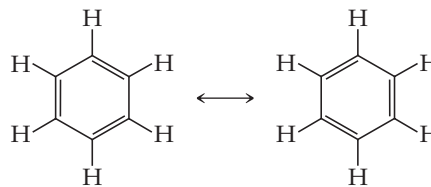
(d) :Ö:, S central ligado a :Ö— , —Ö—H e :Ö:—H (e) [:Ö—C̤̈l—Ö:]⁻

(f) H—N̈—Ö—H (com H abaixo do N)

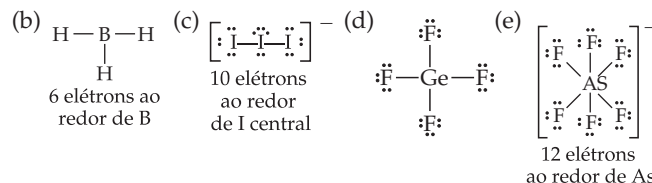
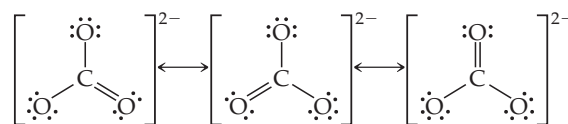
8.45 (a) [:N≡O:]⁺ (0, +1) (b) 0:C̤̈l—P—C̤̈l:0, com :Ö: (−1) acima e :C̤̈l: (0) abaixo; P +1

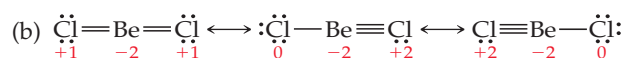
(c) [−1:Ö—Cl—Ö:−1, com :Ö: (−1) acima e :Ö: (−1) abaixo; Cl +3]⁻ (d) −1 :Ö—Cl—Ö—H, Cl +2, com :Ö: (−1) abaixo; Ö 0, H 0

8.47 (a) [Ö═N̈—Ö:]⁻ ⟷ [:Ö—N̈═Ö]⁻

(b) O_3 é isoeletrônico com NO_2^-; ambos têm 18 elétrons de valência. (c) Como cada ligação N—O tem caráter parcial de ligação dupla, o comprimento da ligação N—O em NO_2^- deve ser menor do que em espécies com ligações simples formais N—O. **8.49** Quanto mais pares de elétrons compartilhados por dois átomos, menor a ligação. Conseqüentemente, os comprimentos da ligação C—O variam na ordem CO < CO_2 < CO_3^{2-}. **8.51** (a) Duas estruturas de Lewis igualmente válidas podem ser feitas para o benzeno.

(duas estruturas de Kekulé do benzeno, C_6H_6, ligadas por ⟷)

O conceito de ressonância afirma que a verdadeira descrição de ligação é algum híbrido ou mistura das duas estruturas de Lewis. A mistura mais óbvia dessas duas estruturas de ressonância é uma molécula com seis ligações C—C equivalentes com comprimentos iguais. (b) Para que as seis ligações C—C no benzeno sejam equivalentes, cada uma deve ter algum caráter de ligação dupla. Isto é, mais do que um par mas menos do que dois pares de elétrons estão envolvidos em cada ligação C—C. Esse modelo prevê um comprimento de ligação C—C uniforme que é menor do que uma ligação simples, mas maior do que uma ligação dupla. **8.53** (a) A *regra do octeto* afirma que átomos ganharão, perderão ou compartilharão elétrons até que estejam circundados por 8 elétrons de valência. (b) A regra do octeto se aplica aos íons individuais em um composto iônico. Por exemplo, em $MgCl_2$, Mg perde 2 e^- para se tornar Mg^{2+} com a configuração eletrônica de Ne. Cada átomo de Cl ganha um elétron para formar Cl^- com a configuração eletrônica de Ar. **8.55** As exceções mais comuns para a regra do octeto são moléculas com mais de 8 elétrons em volta de um ou mais átomos. **8.57** (a) CO_3^{2-} tem três estruturas de ressonância, e todas obedecem à regra do octeto.

(três estruturas de ressonância $[CO_3]^{2-}$, cada uma com uma ligação dupla C═O em posição diferente)

(b) H—B—H (com H abaixo) — 6 elétrons ao redor de B (c) [:I̤—I̤—I̤:]⁻ — 10 elétrons ao redor de I central (d) :F̤—Ge—F̤: (com :F: acima e abaixo) (e) $[AsF_6]^-$ — 12 elétrons ao redor de As

8.59 (a) :C̤̈l—Be—C̤̈l: (0 0 0); esta estrutura viola a regra do octeto.

(b) C̤l═Be═C̤l (+1 −2 +1) ⟷ :C̤̈l—Be≡Cl (0 −2 +2) ⟷ Cl≡Be—C̤̈l: (+2 −2 0)

(c) Como cargas formais são minimizadas na estrutura que viola a regra do octeto, essa forma é provavelmente mais importante. **8.61** (a) ΔH = – 304 kJ (b) ΔH = – 82 kJ (c) ΔH = – 467 kJ **8.63** (a) – 288 kJ (b) –116 kJ (c) – 1.299 kJ **8.65** (a) Exotérmica (b) ΔH calculado a partir das entalpias de ligação (– 97 kJ) é levemente mais exotérmico (mais negativo) do que o obtido usando valores de ΔH_f° (– 92,38 kJ). **8.67** A entalpia média da ligação Ti—Cl é 430 kJ/ mol. **8.69** (a) Grupo 4A (b) grupo 2A (c) grupo 5A **8.71** $E = -8{,}65 \times 10^{-19}$ J; em uma base molar E = – 521 kJ. O valor absoluto é menor do que a energia de rede, 808 kJ/ mol. A diferença representa a energia adicionada ao se colocar todos os pares de íons K^+F^- juntos em uma rede tridimensional. **8.73** (a) 779 kJ/mol (b) 627 kJ/mol (c) 2.195 kJ/mol **8.76** (b) H_2S e (c) NO_2^- contêm ligações polares.

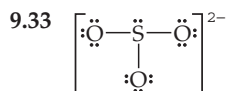
8.79 (a) +1 (b) –1 (c) +1 (supondo que o elétron ímpar esteja em N) (d) 0 (e) +3 **8.81** (a) Na estrutura de Lewis *mais à esquerda* o átomo de oxigênio mais eletronegativo tem a carga formal negativa (–1), portanto essa estrutura é provavelmente mais importante. (b) O comprimento $N \equiv N$ mais longo que o normal e o comprimento $N = O$ mais curto do que o típico indicam que as estruturas do meio e da direita, com cargas formais menos favoráveis, contribuem com a estrutura como um todo. Esse dado físico indica que enquanto a carga formal pode ser usada para prever qual forma de ressonância será mais importante para a estrutura observada, a influência dos contribuintes menores na estrutura verdadeira não pode ser ignorada. **8.83** ΔH é +42 kJ para a primeira reação e –200 kJ para a segunda. O último é muito mais favorável porque a formação de 2 mols de ligações O—H é mais exotérmica do que a formação de 1 mol de ligações H—H. **8.85** (a) ΔH = 7,85 kJ/g de $C_3H_5N_3O_9$ (b) $4C_7H_5N_3O_6(s) \longrightarrow 6N_2(g) + 7CO_2(g) + 10H_2O(g) + 21C(s)$

8.88 (a) Ti^{2+}, $[Ar]3d^2$; Ca, $[Ar]4s^2$. Os dois elétrons de valência em Ti^{2+} e em Ca estão em níveis quânticos principais diferentes e subníveis diferentes. (b) Em Ca 4*s* é de mais baixa energia do que 3*d*, ao passo que em Ti^{2+} 3*d* é de mais baixa energia do que 4*s*. (c) Há apenas um orbital 4*s*, portanto os 2 elétrons de valência em Ca estão emparelhados; há 5 orbitais 3*d* degenerados, de forma que os 2 elétrons de valência em Ti^{2+} estão desemparelhados. **8.90** A 'segunda afinidade eletrônica' de O é +750 kJ **8.95** (a) ΔH = 1.551 kJ (b) ΔH = 1.394 kJ (c) ΔH = 1.353 kJ **8.97** (a) Br — Br, $D(g)$ = 193 kJ/mol, $D(l)$ = 223,6 kJ/mol (b) C—Cl, $D(g)$ = 328 kJ/mol, $D(l)$ = 336,1 kJ/mol (c) O—O, $D(g)$ = 146 kJ/mol, $D(l)$ = 192,7 kJ/mol (d) A entalpia de ligação média na fase líquida é a soma da entalpia de vaporização para a molécula e as entalpias de dissociação de ligação da fase gasosa, dividida pelo número de ligações dissociadas. Isso é maior do que a entalpia de dissociação de ligação da fase gasosa devido à contribuição da entalpia de vaporização.

Capítulo 9

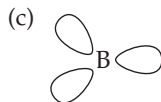
9.1 Sim. Os únicos ângulos de ligação possíveis nesse arranjo são ângulos de 120º. **9.3** (a) Um *domínio de elétron* é uma região em uma molécula onde há mais probabilidade de se encontrar os elétrons. (b) Como os balões na Figura 9.5, cada domínio de elétron ocupa um volume de espaço finito, também adotando um arranjo onde as repulsões são minimizadas. **9.5** (a) Trigonal plano (b) tetraédrico (c) bipirâmide trigonal (d) octaédrico **9.7** O arranjo indicado pelo RPENV descreve o arranjo de todos os domínios de elétrons ligantes e não-ligantes. A geometria molecular descreve apenas as posições atômicas. Em NH_3 há 4 domínios de elétron em torno do nitrogênio, portanto o arranjo é tetraédrico. Como há 3 domínios ligantes e 1 não-ligante, a geometria molecular é pirâmide trigonal. **9.9** (a) Tetraédrico, tetraédrica (b) bipirâmide trigonal, em forma de T (c) octaédrico, pirâmide quadrática **9.11** (a) Tetraédrica, pirâmide trigonal (b) linear, linear (c) linear, linear (d) tetraédrica, pirâmide trigonal (e) bipirâmide trigonal, gangorra (f) octaédrica, quadrática plana **9.13** (a) i, trigonal plano; ii, tetraédrica; iii, bipirâmide trigonal (b) i, 0; ii, 1, iii, 2 (c) N e P (d) Cl (ou Br ou I). Essa geometria molecular em forma de T origina-se a partir de um arranjo de bipirâmide trigonal com 2 domínios não-ligantes. Supondo que cada átomo de F tem 3 domínios não-ligantes e forma somente ligações simples com A, A deve ter 7 elétrons de valência e estar abaixo ou no terceiro período da tabela periódica para produzir essas geometrias moleculares e esse arranjo.

9.15 (a) 1 – 109º, 2 – 109º (b) 3 – 109º, 4 – 109º (c) 5 – 180º (d) 6 – 120º, 7 – 109º, 8 – 109º **9.17** (a) Apesar de os dois íons terem 4 domínios de elétrons ligantes, os 6 domínios totais em volta de Br necessitam de arranjo octaédrico e geometria molecular quadrática plana, enquanto os 4 domínios totais em B levam a um arranjo e uma geometria molecular tetraédrica. (b) CF_4 terá ângulos de ligação mais próximos do valor previsto pelo RPENV porque não há domínios de elétron não-ligantes ao redor de C. Em SF_4 o domínio não-ligante simples ocupará mais espaço, 'empurrará' os domínios ligantes e levará a ângulos de ligação que sejam não ideais. **9.19** Cada espécie tem 4 domínios de elétron, mas o número de domínios não-ligantes diminui de 2 para 0, indo de NH_2^- para NH_4^+. Uma vez que domínios não-ligantes ocupam mais espaço que domínios ligantes, os ângulos de ligação se expandem quando o número de domínios não-ligantes diminui. **9.21** Sim. O vetor do momento de dipolo aponta a bissecante do ângulo O—S—O com a ponta negativa do dipolo apontando no sentido oposto do átomo de S. **9.23** (a) No Exercício 9.13, as moléculas (i) e (ii) terão momentos de dipolo diferentes de zero. A molécula (i) não tem pares de elétrons não-ligantes em A, e os 3 dipolos de ligação A—F são orientados para se cancelarem. As moléculas (ii) e (iii) têm pares de elétrons não-ligantes em A e seus dipolos de ligação não se cancelam. (b) No Exercício 9.14, as moléculas (i) e (ii) têm momento de dipolo igual a zero. **9.25** CO, NCl_3 e SF_2 são polares. **9.27** O isômero do meio tem um momento de dipolo líquido igual a zero. **9.29** (a) A *superposição de orbitais* acontece quando orbitais atômicos de valência em dois átomos adjacentes compartilham a mesma região do espaço. (b) Na teoria de ligação de valência, a superposição de orbitais permite que dois elétrons ligantes ocupem mutuamente o espaço entre os núcleos ligados. (c) A teoria de ligação de valência é uma combinação do conceito de orbital atômico e o modelo de Lewis da ligação de par de elétrons. **9.31** (a) *sp*, 180º (b) sp^3, 109º (c) sp^2, 120º (d) sp^3d^2, 90º e 180º (e) sp^3d, 90º, 120º e 180º

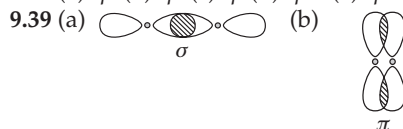
9.33 $\left[:\ddot{O}—\ddot{S}—\ddot{O}: \; | \; :\ddot{O}: \right]^{2-}$ (O ligado a S abaixo)

4 domínios de elétron em volta de S; arranjo tetraédrico; geometria molecular pirâmide trigonal; orbitais híbridos sp^3; ângulo O—S—O ~ 107º 'ideal' (O domínio de elétron não-ligante reduzirá de alguma forma os ângulos tetraédricos.)

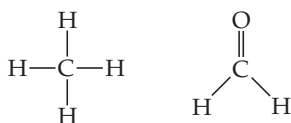
9.35 (a) B, $[He]2s^22p^1$. Um elétron 2*s* é promovido a um orbital 2*s* vazio. O orbital 2*s* e dois orbitais 2*p* que contêm cada um um elétron são hibridizados para formar três orbitais híbridos equivalentes em um arranjo trigonal planar. (b) sp^2

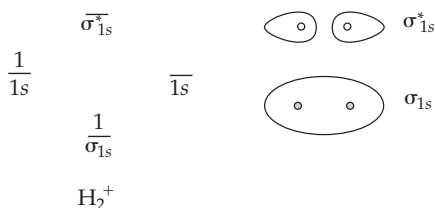
(c) [diagrama: três orbitais híbridos em torno de B]

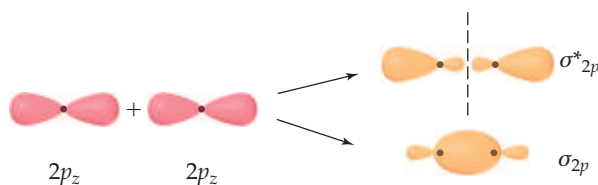
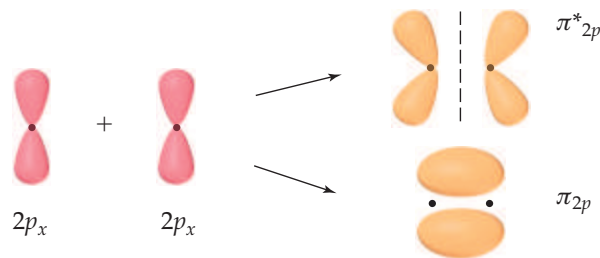
B

(d) Um único orbital 2*p* não é hibridizado. Ele repousa perpendicularmente ao plano trigonal dos orbitais híbridos sp^2.

9.37 (a) sp^2 (b) sp^3 (c) *sp* (d) sp^3d (e) sp^3d^2

9.39 (a) [diagrama] σ (b) [diagrama] π

(c) Uma ligação σ é geralmente mais forte que uma ligação π porque há superposição de orbital mais extensiva.

9.41 (a)

(b) sp^3, sp^2 (c) O átomo de C em CH_4 é hibridizado sp^3; não há orbitais *p* não hibridizados disponíveis para a superposição π necessária para ligações múltiplas. Em CH_2O o átomo de C é hibridizado sp^2, com um orbital atômico *p* disponível para formar a superposição π na ligação dupla C═O. **9.43** (a) 24 elétrons de valência (b) 18 elétrons de valência para formar ligações σ (c) 2 elétrons de valência para formar ligações π (d) 4 elétrons de valência são não-ligantes (e) O átomo central C é hibridizado sp^2 **9.45** (a) ~109º em torno de C mais à esquerda, sp^3, ~120º em torno de C à direita, sp^2 (b) O "O" duplamente ligado pode ser visto como sp^2, e o outro como sp^3; o nitrogênio é sp^3 com ângulos de ligação de aproximadamente 109º. (c) nove ligações σ, uma ligação π **9.47** (a) Em uma ligação π localizada, a densidade eletrônica é concentrada entre os dois átomos formando a ligação. Em uma ligação π Deslocalizada, a densidade eletrônica é espalhada por todos os átomos que contribuem com orbitais *p* para a rede. (b) A existência de mais de uma forma de ressonância é uma boa indicação de que uma molécula terá ligação π deslocalizada. (c) Deslocalizada **9.49** (a) Orbitais atômicos e moleculares têm energia e formas características; cada um pode conter no máximo dois elétrons. Os orbitais atômicos são localizados e suas energias são o resultado de interações entre as partículas subatômicas em um único átomo. Os orbitais moleculares podem ser deslocalizados e as respectivas energias são influenciadas pelas interações entre os elétrons em vários átomos. (b) Há uma diminuição líquida na energia que acompanha a formação da ligação porque os elétrons em H_2 são fortemente atraídos para ambos os núcleos de H. (c) 2

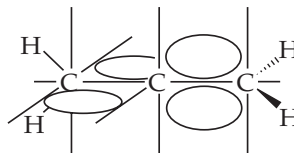
9.51 (a)

(b) Há um elétron em H_2^+. (c) σ_{1s}^1 (d) OL = $\frac{1}{2}$ (e) Sim. Se o único elétron em H_2^+ for excitado para o orbital σ^*_{1s}, sua energia é maior do que a energia de um orbital atômico H 1*s*, e H_2^+ se decomporá em um átomo de hidrogênio e um íon de hidrogênio.

9.53
(a)

(b)

(c) $\sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p}$ **9.55** (a) Ao se comparar os mesmos dois átomos ligados, a ordem de ligação e a energia de ligação estão diretamente relacionadas, enquanto a ordem de ligação e o comprimento de ligação estão inversamente relacionados. Quando comparando núcleos diferentes ligados, não existem relações simples. (b) Não se espera que Be_2 exista; ele tem ordem de ligação zero e não é energeticamente favorável sobre os átomos isolados de Be. Be_2^+ tem ordem de ligação 0,5 e é ligeiramente mais baixo em energia do que os átomos isolados de Be. Ele provavelmente existirá sob condições experimentais especiais, mas será instável.

9.57 (a, b) As substâncias sem elétrons desemparelhados são fracamente repelidas por um campo magnético. Essa propriedade é chamada *diamagnetismo*. (c) O_2^{2-}, Be_2^{2+}

9.59 (a) B_2^+, $\sigma_{2s}{}^2\sigma^*_{2s}{}^2\pi_{2p}{}^1$, aumenta (b) Li_2^+, $\sigma_{1s}{}^2\sigma^*_{1s}{}^2\sigma_{2s}{}^1$, aumenta (c) N_2^+, $\sigma_{2s}{}^2\sigma^*_{2s}{}^2\pi_{2p}{}^4\sigma_{2p}{}^1$, aumenta (d) Ne, $\sigma_{2s}{}^2\sigma^*_{2s}{}^2\pi_{2p}{}^4\pi_{2s}{}^1$, diminui

9.61 CN, $\sigma_{2s}{}^2\sigma^*_{2s}{}^2\pi_{2p}{}^4\sigma_{2p}{}^1$, ordem de ligação = 2,5, paramagnético; CN^+, $\sigma_{2s}{}^2\sigma^*_{2s}{}^2\pi_{2p}{}^4$, ordem de ligação = 2,0, diamagnético; CN^-, $\sigma_{2s}{}^2\sigma^*_{2s}{}^2\pi_{2p}{}^4\sigma_{2p}{}^2$, ordem de ligação = 3,0, diamagnético **9.63** (a) *3s*, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ (b) π_{3p} (c) 2 (d) Se o diagrama de OM para P_2 é similar ao diagrama de N_2, P_2 não terá elétrons desemparelhados e será diamagnético. **9.65** (a) Angular (b) tetraédrico (c) angular (d) forma de 'T' (e) linear **9.67** SiF_4 é tetraédrico, SF_4 é na forma de gangorra, XeF_4 é quadrático plano. As formas são diferentes porque o número de domínios de elétrons não-ligantes é diferente em cada molécula, mesmo todas as moléculas tendo quatro domínios de elétrons ligantes. Os ângulos de ligação e a forma molecular são determinados pelo número total de domínios de elétrons. **9.69** (a) Duas sigmas, duas pi (b) duas sigmas, duas pi (c) três sigmas, uma pi (d) quatro sigmas, uma pi **9.72** O composto da direita tem um momento de dipolo diferente de zero.

9.74

(a) A molécula não é plana. (b) O aleno não tem momento de dipolo. (c) As ligações no aleno não seriam descritas como deslocalizadas. As nuvens π das duas C═C adjacentes são mutuamente perpendiculares, logo não existe superposição nem deslocalização de elétrons π.

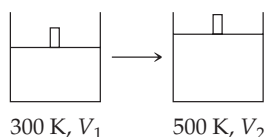
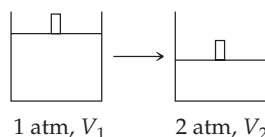
9.77 (a) Ö═Ö—Ö: ⟷ :Ö—Ö═Ö

Para acomodar a ligação π deslocalizada indicada nas estruturas de ressonância anterior, todos os átomos de O devem ser hibridizados sp^2. (b) Para a estrutura de ressonância à esquerda, ambas as ligações sigma são formadas pela superposição de orbitais híbridos sp^2, a ligação π é formada pela superposição de orbitais atômicos *p*, um dos pares não-ligantes no áto-

mo de O terminal à direita está em um orbital atômico p, e os 5 pares não-ligantes restantes estão em orbitais híbridos sp^2. (c) Apenas orbitais atômicos não hibridizados p podem ser usados para formar um sistema π deslocalizado. (d) O sistema π deslocalizado contém 4 elétrons, 2 da ligação π e 2 do par não-ligante no orbital p. **9.79** N_2^{2-} e O_2^{2-} são prováveis de ser espécies estáveis, F_2^{2-} não é. **9.82** (a) HNO_2 (b) Ö═N̈—Ö—H (c) A geometria ao redor de N é trigonal plana. (d) Hibridização sp^2 ao redor de N (e) Três sigmas, uma pi **9.87** A partir das entalpias de dissociação de ligação, ΔH = 5.364 kJ; de acordo com a lei de Hess, $\Delta H°$ = 5.535 kJ. A diferença nos dois resultados, 171 kJ, deve-se à estabilização de ressonância no benzeno. A quantidade de energia realmente necessária para decompor 1 mol de $C_6H_6(g)$ é maior do que a soma das entalpias das ligações localizadas.

Capítulo 10

10.1 (a) Um gás é muito menos denso do que um líquido. (b) Um gás é muito mais compressível do que um líquido. (c) Todas as misturas de gases são homogêneas. Moléculas de líquido similares formam misturas homogêneas, enquanto moléculas muito diferentes formam misturas heterogêneas. **10.3** (a) $F = m \times a$. As forças que elas exercem no solo são exatamente iguais. (b) $P = F/A$. A pessoa apoiando-se em um pé aplica essa força sobre uma área menor, exercendo maior pressão no chão. **10.5** (a) 10,3 m (b) 2,0 atm **10.7** (a) O tubo pode ter qualquer área transversal. (b) No equilíbrio a força da gravidade por área unitária agindo na coluna de mercúrio no nível do mercúrio externo não é igual à força da gravidade atuando na atmosfera. (c) A coluna de mercúrio é mantida para cima pela pressão da atmosfera aplicada na piscina exterior de mercúrio. **10.9** (a) 0,349 atm (b) 265 mm de Hg (c) $3,53 \times 10^4$ Pa (d) 0,353 bar **10.11** (a) P = 773,4 torr (b) A pressão em Chicago é maior do que a pressão atmosférica padrão; dessa forma, faz sentido classificar esse sistema de clima como um 'sistema de alta pressão'. **10.13** $1,7 \times 10^3$ kPa **10.15** (i) 0,29 atm (ii) 1,063 atm (iii) 0,136 atm

10.17

10.19 (a) 5,39 L (b) 15,2 L **10.21** (a) Se volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão contêm números iguais de moléculas e as moléculas reagem em proporções de pequenos números inteiros, segue que os volumes dos gases reagentes estão nas proporções de pequenos números inteiros. (b) Como os dois gases estão à mesma temperatura e pressão, a proporção dos números de átomos é a mesma que a proporção dos volumes. Existem 1,5 vezes mais átomos de Xe do que átomos de Ne. **10.23** (a) $PV = nRT$; P em atmosferas, V em litros, n em mols, T em kelvins. (b) Um *gás ideal* exibe relações de pressão, de volume e de temperatura descritas pela equação $PV = nRT$. **10.25** O frasco A contém o gás com $\mathcal{M}$ = 30 g/mol e o frasco B contém o gás com $\mathcal{M}$ = 60 g/mol. **10.27** (a) 42,1 L (b) 32,5 K (c) 3,96 atm (d) 0,320 mol **10.29** $1,7 \times 10^4$ kg de H_2 **10.31** (a) 91 atm (b) $2,3 \times 10^2$ L **10.33** (a) 39,7 g de Cl_2 (b) 12,5 L (c) 377 K (d) 2,53 atm **10.35** (a) $n = 2 \times 10^{-4}$ mol de O_2 (b) A barata precisa de 8×10^{-3} mol de O_2 em 48 h, mais do que 100% de O_2 na jarra. **10.37** Para amostras de gás nas mesmas condições, a massa molar determina a densidade. Dos três gases listados, (c) Cl_2 tem a maior massa molar. **10.39** (c) Porque os átomos de hélio são de massa mais baixa do que a média das moléculas do ar, o gás hélio é menos denso do que o ar. O balão, assim, pesa menos do que o ar deslocado por seu volume. **10.41** (a) d = 1,77 g/L (b) $\mathcal{M}$ = 80,1 g/mol **10.43** $\mathcal{M}$ = 89,4 g/mol **10.45** $3,5 \times 10^{-9}$ g de Mg **10.47** $2,94 \times 10^3$ L de NH_3 **10.49** 0,402 g de Zn **10.51** (a) Quando a torneira for aberta, o volume ocupado por $N_2(g)$ aumenta de 2,0 para 5,0 L. P de N_2 = 0,40 atm (b) Quando os gases se misturam, o volume de $O_2(g)$ aumenta de 3,0 para 5,0 L. P de O_2 = 1,2 atm (c) P_t = 1,6 atm **10.53** (a) P de He = 1,88 atm, P de Ne = 1,10 atm, P de Ar = 0,360 atm, P de CO_2 = 0,20 atm **10.57** 2,5 mol% de O_2 **10.59** P_t = 2,70 atm **10.61** (a) Aumento na temperatura a volume constante ou diminuição no volume ou aumento na pressão (b) diminuição na temperatura (c) aumento no volume, diminuição na pressão (d) aumento na temperatura **10.63** O fato de os gases serem facilmente compressíveis suportam a suposição de que a maioria do volume de uma amostra de gás é espaço vazio. **10.65** (a) O recipiente A tem mais moléculas. (b) A densidade de CO é 1,25 g/L e a densidade de SO_2 é 1,33 g/L. O recipiente B tem mais massa. (c) A energia cinética média das moléculas no recipiente B é maior. (d) u_A/u_B = 1,46. As moléculas no recipiente A têm maior velocidade vmq. **10.67** (a) Em ordem crescente de velocidade: $CO_2 \approx N_2O < F_2 < HF < H_2$ (b) $u_{H_2} = 1,92 \times 10^3$ m/s, $u_{CO_2} = 4,12 \times 10^2$ m/s **10.69** A ordem crescente da velocidade de efusão é: $^2H^{37}Cl < {}^1H^{37}Cl < {}^2H^{35}Cl < {}^1H^{35}Cl$

10.71 As_4S_6 **10.73** (a) O comportamento de gás não ideal é observado a pressões muito altas e baixas temperaturas. (b) Os volumes reais das moléculas de gás e as forças intermoleculares atrativas entre as moléculas fazem com que os gases comportem-se não idealmente.

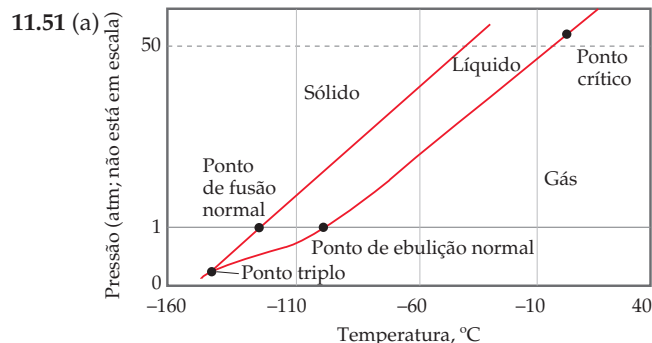
10.75 De acordo com a lei de gás ideal, a razão PV/RT pode ser constante para determinada amostra de gás em todas as combinações de pressão, volume e temperatura. Se essa razão variar com o aumento da pressão, a amostra de gás não está se comportando idealmente. **10.77** Ar (a = 1,34, b = 0,0322) irá se comportar mais como um gás ideal do que CO_2 (a = 3,59, b = 0,427) a altas pressões.

10.79 (a) P = 0,917 atm (b) P = 0,896 atm **10.81** Com o tempo, os gases misturam-se perfeitamente. Cada bulbo conterá 4 átomos representados como bola cheia e 3 átomos representados por bola vazia. **10.83** 3,3 mm^3 **10.86** $5,4 \times 10^3$ g de O_2 **10.90** (a) $NH_3(g)$ permanecerá após a reação. (b) P = 0,957 atm **10.92** O oxigênio é 70,1 mol% da mistura. **10.95** Apenas o item (b) é satisfatório. O item (c) não suportaria uma coluna de Hg porque ela é aberta em ambos os lados. O item (d) não é alto o suficiente para suportar uma coluna de aproximadamente 760 mm de Hg. Os itens (a) e (e) não são apropriados pela mesma razão: eles não têm área transversal uniforme. **10.98** (a) À medida que um gás for comprimido a temperatura constante, o número de colisões intermoleculares aumenta. A atração intermolecular faz com que algumas dessas colisões sejam inelásticas, o que amplifica o desvio do comportamento de gás ideal. (b) À medida que a temperatura

de um gás aumentar a volume constante, uma fração maior das moléculas tem energia cinética suficiente para superar as atrações internucleares e o efeito da atração internuclear tornar-se menos significativo. **10.101** $\Delta H = -1,1 \times 10^{14}$ kJ (supondo que $H_2O(l)$ é um produto) **10.105** (a) A pressão parcial de IF_5 é 0,515 atm. (b) A fração em quantidade de matéria de IF_5 é 0,544.

Capítulo 11

11.1 (a) Sólido < líquido < gás (b) gás < líquido < sólido **11.3** Nos estados líquido e sólido as partículas estão se tocando e existe muito pouco espaço vazio, logo os volumes ocupados por uma unidade de massa são muito similares e as densidades também. Na fase gasosa as moléculas estão afastadas, de forma que uma massa unitária ocupa um volume muito maior do que no líquido ou no sólido, e a densidade da fase gasosa é muito menor. **11.5** À medida que a temperatura de uma substância aumenta, a energia cinética média das partículas aumenta. À medida que a energia cinética aumenta, mais partículas são capazes de superar as forças intermoleculares atrativas e passar para um estado menos ordenado, do sólido para o líquido e para o gás. **11.7** (a) Forças de dispersão de London (b) forças dipolo–dipolo (c) forças dipolo–dipolo e em determinados casos ligação de hidrogênio **11.9** (a) Molécula covalente apolar; apenas forças de dispersão de London (b) molécula covalente polar com ligações O—H; ligação de hidrogênio, forças dipolo–dipolo e forças de dispersão de London (c) molécula covalente polar; forças dipolo–dipolo e forças de dispersão de London (mas não ligação de hidrogênio) **11.11** (a) A *polarizabilidade* é a facilidade com a qual a distribuição de carga em uma molécula pode ser distorcida para produzir um dipolo temporário. (b) Te é o mais polarizável porque seus elétrons de valência estão mais afastados do núcleo e mantidos menos fortemente. (c) Em ordem crescente de polarizabilidade: $CH_4 < SiH_4 < SiCl_4 < GeCl_4 < GeBr_4$ (d) A ordem de grandeza das forças de dispersão de London e portanto os pontos de ebulição das moléculas aumentam à medida que a polarizabilidade aumenta. A ordem crescente dos pontos de ebulição é a ordem crescente de polarizabilidade dada no item (c). **11.13** (a) H_2S (b) CO_2 (c) CCl_4 **11.15** Tanto moléculas de butano na forma de tubos como moléculas esféricas de 2-metilpropano sofrem forças de dispersão. A maior superfície de contato entre as moléculas de butano produzem maior ponto de ebulição. **11.17** CH_3NH_2 e CH_3OH. As moléculas com ligações N—H, O—H e F—H formam ligações de hidrogênio com moléculas semelhantes. **11.19** (a) HF tem o maior ponto de ebulição porque as ligações de hidrogênio são mais fortes do que as forças de dipolo–dipolo. (b) $CHBr_3$ tem o maior ponto de ebulição porque tem a maior massa molar, indicando maior polarizabilidade e forças de dispersão mais fortes. (c) ICl tem o maior ponto de ebulição porque as moléculas têm massas molares similares (conseqüentemente forças de dispersão similares), mas ICl é polar, fornecendo-lhe forças de dipolo–dipolo que estão ausentes na molécula apolar de Br_2. **11.21** Tensão superficial, alto ponto de ebulição e alto calor específico. **11.23** (a) Tanto as viscosidades quanto as tensões superficiais de líquidos aumentam à medida que as forças intermoleculares tornam-se mais fortes. (b) A tensão superficial e a viscosidade diminuem conforme a temperatura e a energia cinética média das moléculas aumentam. **11.25** (a) $CHBr_3$ tem massa molar mais alta, é mais polarizável e tem forças de dispersão mais fortes, logo a tensão superficial é maior. (b) À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade do óleo diminui porque as energias cinéticas médias das moléculas aumentam. (c) As forças adesivas entre a água polar e a cera de carro apolar são fracas; assim, a grande tensão superficial da água puxa o líquido para a forma com a menor área superficial, uma esfera. **11.27** Endotérmica: fusão, vaporização, sublimação; exotérmica: condensação, congelamento, deposição. **11.29** A fusão não requer a separação das moléculas, de forma que a exigência de energia é menor do que para a vaporização, onde as moléculas devem ser separadas. **11.31** $2,2 \times 10^3$ g de H_2O **11.33** 105 kJ **11.35** (a) A *pressão crítica* é a pressão necessária para provocar a liquefação a temperatura crítica. (b) À medida que a força de atração entre as moléculas aumenta, a temperatura crítica do composto aumenta. (c) Todos os gases da Tabela 11.5 podem ser liquefeitos à temperatura do nitrogênio líquido, dada pressão suficiente. **11.37** (a) Nenhum efeito (b) Nenhum efeito (c) A pressão de vapor diminui com o aumento das forças intermoleculares atrativas porque menos moléculas têm energia cinética suficiente para superar as forças atrativas e escapar para a fase de vapor. (d) A pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura porque as energias cinéticas médias das moléculas aumentam. **11.39** $CBr_4 < CHBr_3 < CH_2Br_2 < CH_2Cl_2 < CH_3Cl < CH_4$. A tendência é dominada pelas forças de dispersão mesmo quatro das moléculas sendo polares. A ordem crescente de volatilidade é a ordem crescente da pressão de vapor, a ordem decrescente da massa molar e a ordem decrescente de intensidade das forças de dispersão. **11.41** (a) A temperatura da água nas duas panelas é a mesma. (b) A pressão de vapor não depende nem do volume nem da área superficial do líquido. À mesma temperatura, as pressões de vapor da água nos dois recipientes são as mesmas. **11.43** (a) Aproximadamente 17 °C (b) aproximadamente 28 °C **11.45** (a) 79 °C (b) A pressão de vapor do éter dietílico a 12 °C é aproximadamente 325 torr, menos do que a pressão atmosférica de 340 torr. Se um manômetro de ponta aberta fosse usado, o braço aberto para a atmosfera estaria mais baixo do que o lado aberto para o recipiente. **11.47** A linha líquido – gás de um diagrama de fases termina no ponto crítico, a temperatura e pressão depois dos quais não se pode distinguir entre as fases líquida e gasosa. **11.49** (a) $H_2O(g)$ irá condensar em $H_2O(s)$ a aproximadamente 4 mm de Hg; a uma pressão mais alta, talvez 5 atm ou mais, a $H_2O(s)$ se fundirá em $H_2O(l)$. (b) A 100 °C e 0,50 atm, a água está na fase de vapor. À medida que ela esfria, o vapor de água condensa-se para água líquida a aproximadamente 82 °C, a temperatura na qual a pressão de vapor da água líquida é 0,50 atm. O resfriamento adicional resulta no congelamento a aproximadamente 0 °C. O ponto de congelamento da água aumenta com a diminuição da pressão, logo a 0,50 atm; a temperatura de congelamento é muito pouco acima de 0 °C.

11.51 (a)

(b) Xe(*s*) é mais denso do que Xe(*l*) porque a linha sólido–líquido no diagrama de fases é normal. (c) O resfriamento de Xe(*g*) a 100 torr provocará a deposição do sólido porque 100 torr está abaixo da pressão do ponto triplo. **11.53** Em sólido cristalino, as partículas componentes estão arranjadas em padrão repetitivo ordenado. Em um sólido amorfo, não existe estrutura ordenada. **11.55** A célula unitária é a unidade fundamental da rede cristalina. Quando repetida em três dimensões, ela produz a rede cristalina. É um paralelepípedo com distâncias e ângulos característicos. As células unitárias podem ser primitivas ou centradas. **11.57** A grande diferença nos pontos de fusão deve-se às forças muito diferentes impondo ordem atômica no estado sólido. Muito mais energia cinética é necessária para romper as ligações metálicas deslocalizadas no ouro do que para vencer as forças de dispersão de London relativamente fracas em Xe. 11.59 (a) r = 1,355 Å (b) densidade = 22,67 g/cm^3 **11.61** Massa atômica = 55,8 g/mol **11.63** (a) 12 (b) 6 (c) 8 **11.65** *a* = 6,13 Å **11.67** (a) Os íons U^{4+} em UO_2 são representados por esferas menores na Figura 11.42 (c). A razão entre as esferas maiores e as esferas menores equipara-se à razão entre O^{2-} e U^{4+} na fórmula química, logo as esferas menores devem representar U^{4+}. (b) densidade = 10,97 g/cm^3 **11.69** (a) Ligação de hidrogênio, forças dipolo–dipolo, forças de dispersão de London (b) ligações químicas covalentes (c) ligações iônicas (d) ligações metálicas **11.71** Nos sólidos moleculares, forças intermoleculares relativamente fracas unem as moléculas na rede, necessitando, assim, de relativamente pouca energia para romper essas forças. Nos sólidos covalentes, as ligações covalentes unem os átomos em uma rede extensa. A fusão ou a deformação de um sólido covalente significa a quebra de ligações covalentes, que necessitam de grande quantidade de energia. **11.73** Por causa do seu ponto de fusão relativamente alto e das propriedades como solução condutora, o sólido deve ser iônico. **11.75** (a) B, rede covalente como C(*s*), *versus* as forças de dispersão fracas em BF_3 (b) NaCl, iônico *versus* ligação metálica (c) TiO_2, maior carga em O^{2-} do que em Cl^- (d) MgF_2, maior carga em Mg^{2+} do que em Na^+ **11.78** (a) SO_2, IF, HBr (b) CH_3NH_2, HCOOH **11.80** (a) O isômero *cis* tem forças dipolo–dipolo mais intensas e ponto de ebulição mais alto. (b) Como o isômero *trans* apolar com forças intermoleculares mais fracas tem o maior ponto de fusão, ele deve empacotar mais eficientemente no estado sólido. **11.83** (a) Diminui (b) aumenta (c) aumenta (d) aumenta (e) aumenta (f) aumenta (g) aumenta **11.86** Os dois grupos O—H no etilenoglicol estão envolvidos em muitas interações de ligação de hidrogênio, levando ao seu maior ponto de ebulição e viscosidade, em relação ao pentano, que sofre apenas forças de dispersão. **11.88** A bomba de vácuo reduz a pressão da atmosfera acima da água até que a pressão atmosférica iguale-se à pressão de vapor da água e a água entre em ebulição. A ebulição é um processo endotérmico, e a temperatura cai se o sistema não for capaz de absorver calor da vizinhança rápido o suficiente. À medida que a temperatura da água diminui, a água congela. **11.93** (a) 1 átomo (b) 2 átomos (c) 4 átomos **11.95** A difração mais eficiente ocorre quando as distâncias entre as camadas de átomos no cristal forem similares ao comprimento de onda da luz sendo difratada. Os raios X de molibdênio de 0,71 Å são da mesma ordem de grandeza que as distâncias entre as camadas no cristal e são difratados. A luz visível, 400–700 nm ou 4.000 a 7.000 Å, é muito longa para ser difratada com eficiência. **11.100** (a) A pressão no tanque deve ser maior do que a pressão atmosférica. Desde que algum líquido esteja presente, a pressão do gás no tanque será constante. (b) Se o gás butano vaza do tanque, o butano líquido irá vaporizar (evaporar) para manter a pressão de vapor em equilíbrio. A vaporização é um processo endotérmico; o butano irá absorver calor da vizinhança, e a temperatura do tanque e do líquido diminuirão. (c) 56,8 kJ; *V* = 67,9 L **11.103** *P* (vapor de benzeno) = 98,6 torr

Capítulo 12

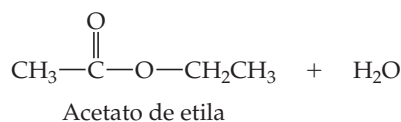
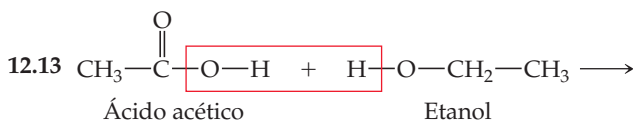
12.1 Tanto um líquido ordinário quanto um cristal líquido nemático são fluidos; eles são convertidos diretamente para a fase sólida com resfriamento. A fase nemática é nebulosa e mais viscosa do que um líquido ordinário. Com o aquecimento, a fase nemática é convertida em um líquido ordinário. **12.3** No estado sólido a orientação relativa das moléculas é fixada e repetida nas três dimensões. Quando uma substância muda da fase líquida cristalina nemática, as moléculas permanecem alinhadas em uma dimensão; o movimento translacional é permitido, mas o movimento rotacional é restrito. A transformação para a fase líquida isotrópica destrói a ordem unidimensional, resultando em movimentos translacional e rotacional livres. **12.5** A presença de grupos polares ou de pares de elétrons não-ligantes leva a interações dipolo–dipolo relativamente fortes entre as moléculas. Essas são uma parte significativa das forças orientadoras necessárias para a formação do cristal líquido. **12.7** Na fase nemática existe uma ordem unidimensional. Em uma fase esmética, os sentidos longos das moléculas e as pontas das moléculas estão alinhados. **12.9** Uma fase nemática é composta de camadas de moléculas alinhadas ao longo de seus comprimentos, sem ordem adicional dentro das camadas ou entre as camadas. Uma fase colestérica também contém esse tipo de camada, mas sem qualquer organização entre elas. **12.11** O *n*-decano não tem um comprimento de cadeia suficientemente longo ou uma massa molecular para ser considerado um polímero.

12.13

$$CH_3—\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—O—H \quad + \quad H—O—CH_2—CH_3 \longrightarrow$$

Ácido acético   Etanol

$$CH_3—\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—O—CH_2CH_3 \quad + \quad H_2O$$

Acetato de etila

Se um ácido dicarboxílico e um diálcool forem combinados, existe o potencial para a propagação da cadeia polimérica em ambos os lados de ambos os monômeros.

12.15 (a) H(H)C=C(H)(Cl)

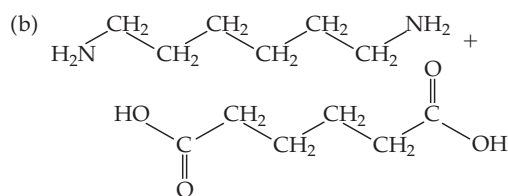
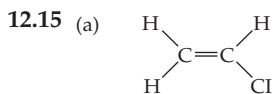
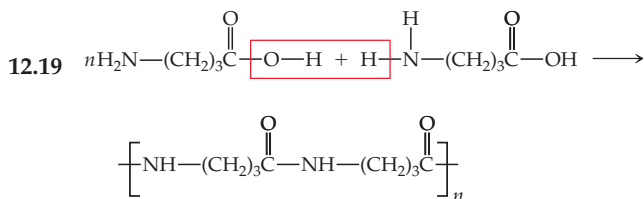
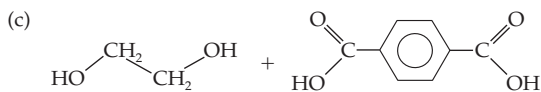
(b) $H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ +

HO—C(=O)—$CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$—C(=O)—OH

(c) $HO-CH_2-CH_2-OH$ + $HOOC-C_6H_4-COOH$

12.17 HOOC–C_6H_4–COOH e H_2N–C_6H_4–NH_2

12.19 $n H_2N-(CH_2)_3C(=O)-O-H + H-N(H)-(CH_2)_3C(=O)-OH \longrightarrow$

$$\left[-NH-(CH_2)_3C(=O)-NH-(CH_2)_3C(=O)-\right]_n$$

12.21 A flexibilidade das cadeias moleculares provoca a flexibilidade do polímero volumoso. A flexibilidade é aumentada pelas características moleculares que inibem a organização, como a ramificação, e é diminuída pelas características que encorajam a organização, como a ligação cruzada ou a densidade π deslocalizada. A *ligação cruzada*, a formação de ligações químicas entre as cadeias poliméricas, reduz a flexibilidade das cadeias moleculares, aumentando a dureza do material, e diminui a reatividade química do polímero. **12.23** A função do polímero determina se as altas massas moleculares e o alto grau de cristalinidade são propriedades desejáveis. Se o polímero será usado como invólucro ou fibra flexível, a rigidez é uma propriedade indesejável. **12.25** O neopreno é biocompatível? Ele provoca reações inflamatórias? O neopreno satisfaz as exigências físicas de um guia flexível? Ele permanecerá resistente à degradação e manterá a elasticidade? O neopreno pode ser preparado na forma suficientemente pura de forma que ele possa ser classificado como de *grau médico*? **12.27** Os materiais de enxerto de corrente vascular não podem ser alinhados com as células similares àquelas na artéria natural. O corpo detecta que o enxerto é 'estranho', e as plaquetas aderem-se às superfícies internas, provocando coágulos sangüíneos. As superfícies internas de implantes vasculares futuros precisam acomodar um revestimento de células que não atraiam nem ataquem as plaquetas. **12.29** Para que as células da pele em um meio de cultura se desenvolvam na pele artificial, uma matriz mecânica que suporta as células em contato entre si deve estar presente. A matriz deve ser forte, biocompatível e biodegradável. Ela provavelmente tem grupos funcionais polares que formam ligações de hidrogênio com as biomoléculas nas células dos tecidos. **12.31** As cerâmicas não são facilmente recicláveis por causa de seus pontos de fusão extremamente altos e estruturas iônicas ou covalentes rígidas. **12.33** As partículas muito pequenas, com formas e tamanhos uniformes, são necessárias para a produção por sinterização de um objeto cerâmico forte. Com o aquecimento para iniciar as reações de condensação, quanto mais uniforme o tamanho da partícula e quanto maior a área superficial do sólido, mais ligações químicas são formadas e mais forte o objeto cerâmico. **12.35** Tubos reforçantes de aço são adicionados ao concreto para resistir ao esforço aplicado ao longo do sentido mais comprido do tubo. Por analogia, a forma do material reforçante no compósito cerâmico pode ser na forma de tubo, com um comprimento muito maior do que o seu diâmetro. Os tubos podem ser orientados em muitos sentidos, de tal forma que o material quebradiço, compósito de concreto ou de cerâmica, é reforçado em todos os sentidos. **12.37** Cada Si está ligado a 4 átomos de C, e cada C está ligado a 4 átomos de Si em um arranjo tetraédrico, produzindo uma rede estendida tridimensional. A natureza tridimensional estendida da estrutura produz a dureza excepcional, e o caráter covalente da rede de ligações fornece a grande estabilidade térmica. **12.39** Um material supercondutor não oferece resistência ao fluxo de corrente elétrica. Os materiais supercondutores poderiam transmitir eletricidade com eficiência muito maior do que os transportadores atuais. **12.41** A queda acentuada na resistividade de MgB_2 próximo a 39 K é a temperatura de transição de supercondutividade, T_c. **12.43** É difícil moldar supercondutores cerâmicos em formatos úteis como fios; esses fios são na melhor das hipóteses frágeis; a quantidade de corrente por área de seção transversal que pode ser transportada por esses fios é limitada; as cerâmicas supercondutoras necessitam de temperaturas muito baixas que os tornam impraticáveis para usos difundidos. **12.45** A adesão deve-se às forças intermoleculares atrativas. Estas incluem íon–dipolo, dipolo–dipolo, forças de dispersão e ligação de hidrogênio entre as substâncias com características de ligação semelhantes. **12.47** O revestimento na Figura 12.31 é um filme metálico que reflete a maioria da luz solar incidente. A exclusão da luz solar do interior dos prédios reduz o resplendor e a carga de resfriamento. A opacidade do filme fornece privacidade. **12.49** Um momento de dipolo aproximadamente paralelo à dimensão mais longa da molécula faria com que as moléculas se reorientassem quando um campo elétrico fosse aplicado perpendicularmente ao sentido normal da orientação molecular. **12.52** Na temperatura onde uma substância muda da fase sólida para a fase líquida cristalina, foi fornecida energia cinética suficiente para superar a maioria da organização de longo alcance no sólido. Um aumento relativamente pequeno na temperatura é necessário para superar as forças alinhantes remanescentes e produzir um líquido isotrópico. **12.54** Nas baixas temperaturas da Antártica, a fase líquida cristalina está mais próxima do seu ponto de congelamento. As moléculas têm menos energia cinética devido à temperatura, e a voltagem aplicada pode não ser suficiente para superar as forças de orientação entre as pontas das moléculas. Se algumas ou todas as moléculas não girarem quando a voltagem for aplicada, o visor não funcionará apropriadamente.

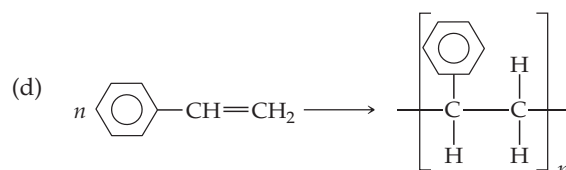
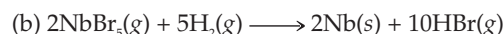
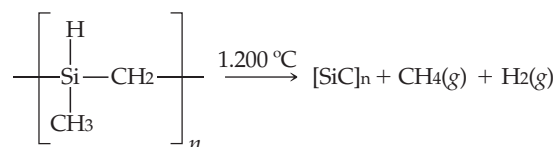
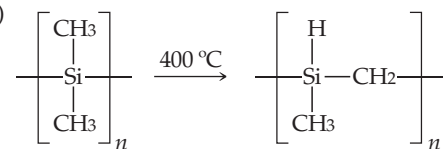
12.58 (a)

$$\left[-Si(CH_3)_2-\right]_n \xrightarrow{400\ ^\circ C} \left[-SiH(CH_3)-CH_2-\right]_n$$

$$\left[-SiH(CH_3)-CH_2-\right]_n \xrightarrow{1.200\ ^\circ C} [SiC]_n + CH_4(g) + H_2(g)$$

(b) $2NbBr_5(g) + 5H_2(g) \longrightarrow 2Nb(s) + 10HBr(g)$

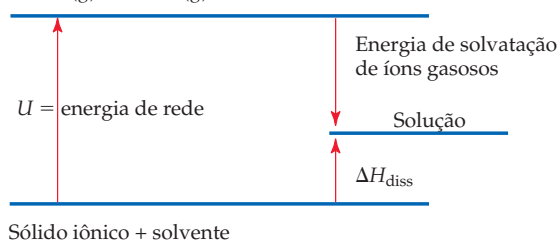
(c) $SiCl_4(l) + 4C_2H_5OH(l) \longrightarrow Si(OC_2H_5)_4(s) + 4HCl(g)$

(d) $n\ C_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow \left[-CH(C_6H_5)-CH_2-\right]_n$

12.62 (a) $SiO_2(s)$ (b) $TiO_2(s)$ (c) Ge(s) **12.64** (a) $\Delta H = -82$ kJ/mol de C_2H_4 (b) $\Delta H = -14$ kJ/mol (de um dos reagentes) (c) ΔH = 0 kJ/mol **12.68** (a) x = 0,22 (b) Tanto Hg quanto Cu têm mais do que um estado de oxidação estável. Se íons diferentes na rede do sólido têm diferentes cargas, a carga média é um valor não inteiro. Ca e Ba são estáveis apenas no estado de oxidação +2 e não são prováveis de ter carga média fracionária. (c) Ba^{2+} é o maior; Cu^{2+} é o menor.

Capítulo 13

13.1 Se o módulo de ΔH_3 for pequeno em relação ao módulo de ΔH_1, ΔH_{diss} será grande e endotérmico (energeticamente desfavorável) e nem todo o soluto irá se dissolver. **13.3** (a) Dispersão (b) íon–dipolo (c) ligação de hidrogênio (d) dipolo–dipolo **13.5** (a) ΔH_1 (b) = ΔH_3 **13.7** Uma vez que o soluto e o solvente sofrem forças de dispersão muito similares, a energia necessária para separá-los individualmente e a energia liberada quando eles são misturados são aproximadamente iguais. $\Delta H_1 + \Delta H_2 \approx -\Delta H_3$. Portanto, ΔH_{diss} é aproximadamente zero. (b) Como nenhuma força intermolecular forte previne as moléculas de se misturarem, elas o fazem espontaneamente por causa do aumento da desordem. **13.9** (a) Supersaturada (b) Adição de um cristal semente. Um cristal semente fornece um núcleo de moléculas pré-associadas, de tal forma que a organização das partículas dissolvidas (cristalização) é mais fácil. **13.11** (a) Insaturada (b) saturada (c) saturada (d) insaturada **13.13** A água líquida e o glicerol formam misturas homogêneas (soluções) independentemente das quantidades relativas dos dois componentes. O glicerol tem um grupo–OH em cada átomo de C na molécula. Essa estrutura facilita a ligação de hidrogênio forte similar àquela da água. **13.15** À medida que n aumenta, a solubilidade em água diminui e a solubilidade em hexano aumenta. **13.17** (a) $CaCl_2$ (b) C_6H_5OH **13.19** (a) Um recipiente selado é necessário para manter a pressão parcial de $CO_2(g)$ maior do que 1 atm superior ao da bebida. (b) Uma vez que a solubilidade dos gases aumenta com a diminuição da temperatura, parte de $CO_2(g)$ permanecerá dissolvido na bebida se ela for mantida gelada.
13.21 $C_{He} = 5{,}6 \times 10^{-4}$ mol/L, $C_{N_2} = 9{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L
13.23 (a) 2,57% de Na_2SO_4 em massa (b) 6,56 ppm de Ag
13.25 (a) X_{CH_3OH} = 0,017 (b) 3,0% de CH_3OH em massa (c) 0,0271 mol/kg de CH_3OH **13.27** (a) 0,283 mol/L de $Mg(NO_3)_2$ (b) 1,12 mol/L de $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (c) 0,350 mol/L de HNO_3 **13.29** (a) 7,27 mol/kg de C_6H_6 (b) 0,285 mol/kg de NaCl **13.31** (a) 43,01% de H_2SO_4 em massa (b) $X_{H_2SO_4}$ = 0,122 (c) 7,69 mol/kg de H_2SO_4 (d) 5,827 mol/L de H_2SO_4 **13.33** (a) X_{CH_3OH} = 0,177 (b) 5,23 mol/kg de CH_3OH (c) 3,53 mol/L de CH_3OH **13.35** (a) $6{,}38 \times 10^{-2}$ mol de $CaBr_2$ (b) $7{,}50 \times 10^{-3}$ mol de KCl (c) $6{,}94 \times 10^{-3}$ mol de $C_6H_{12}O_6$ **13.37** (a) Pese 1,3 g de KBr, dissolva em água, dilua com agitação em 0,75 L (b) Pese 0,877 g de KBr, dissolva em H_2O suficiente para perfazer 1,85 L de solução. (d) Pese 10,1 g de KBr, dissolva-o em uma pequena quantidade de água e dilua para 0,568 L. **13.39** 15 mol/L de NH_3 **13.41** (a) 31,9% de $C_3H_6(OH)_2$ em massa (b) 6,17 mol/kg de $C_3H_6(OH)_2$ **13.43** Diminuição do ponto de congelamento, $\Delta T_f = K_f\,(m)$; elevação do ponto de ebulição, $\Delta T_e = K_e(m)$; pressão osmótica, $\pi = cRT$; abaixamento da pressão de vapor, $P_A = X_A P_A^{\circ}$ **13.45** (a) Uma solução ideal é uma solução que obedece à lei de Raoult. (b) A pressão de vapor experimental, 67 mm de Hg, é menor do que o valor previsto pela lei de Raoult, 74,5 mm de Hg, para uma solução ideal. A solução não é ideal. **13.47** (a) P_{H_2O} = 186,0 torr (b) 192 g de $C_3H_8O_2$ **13.49** (a) X_{EtOH} = 0,2812 (b) P_{sol} = 238 torr (c) X_{EtOH} no vapor = 0,472 **13.51** (a) Como NaCl é um eletrólito forte, um mol de NaCl produz duas vezes mais partículas dissolvidas do que um mol do soluto molecular $C_6H_{12}O_6$. A elevação do ponto de ebulição está diretamente relacionada à quantidade de matéria total de partículas dissolvidas, logo 0,10 mol/kg de NaCl tem o maior ponto de ebulição. (b) 0,10 mol/kg de NaCl: ΔT_e = 0,101 °C, T_e = 100,1 °C; 0,10 mol/kg de $C_6H_{12}O_6$: ΔT_e = 0,051°C, T_e = 100,1 °C **13.53** 0,030 mol/kg de fenol > 0,040 mol/kg de glicerina = 0,020 mol/kg de KBr **13.55** (a) T_c = – 115,3 °C, T_e = 78,8 °C (b) T_c = –67,9 °C, T_e = 64,6 °C (c) T_c = – 0,91 °C, T_e = 100,3 °C **13.57** π = 0,0271 atm **13.59** $\mathcal{M} = 1{,}8 \times 10^2$ g/mol de adrenalina **13.61** $\mathcal{M} = 1{,}39 \times 10^4$ g/mol de lisoenzima **13.63** (a) i = 2,76 (b) Quanto mais concentrada a solução, maior o emparelhamento de íons e menor o valor medido de i. **13.65** (a) No estado gasoso, as partículas estão mais afastadas e as forças intermoleculares atrativas são pequenas. Quando dois gases se combinam, todos os termos da Equação 13.1 são praticamente zero e a mistura é sempre homogênea. (b) Para determinar se a dispersão de Faraday é uma solução real ou um colóide, emita um feixe de luz nela. Se a luz for desviada, a dispersão será um colóide. **13.67** (a) Hidrofóbico (b) hidrofílico (c) hidrofóbico **13.69** As repulsões eletrostáticas entre os grupos na superfície das partículas dispersas inibem a coalescência. Os colóides hidrofílicos podem ser coagulados adicionando-se eletrólitos, e alguns colóides podem ser coagulados por aquecimento. **13.71** A periferia da molécula de BHT são na maioria grupos semelhantes a hidrocarbonetos, como $-CH_3$. O único grupo –OH está bastante enterrado dentro da molécula e provavelmente faz pouco para aumentar a solubilidade em água. Portanto, BHT é mais provável de ser solúvel no hidrocarboneto apolar hexano, C_6H_{14}, do que na água. **13.73** (a) 1×10^{-4} mol/L (b) 60 mm de Hg **13.76** Uma solução que é 12 ppm de KCl tem a maior concentração em quantidade de matéria de íons K^+. **13.79** (a) 0,16 mol/kg de Na (b) 2,0 mol/L de Na (c) Claramente, a molalidade e a concentração em quantidade de matéria não são as mesmas para esse amálgama. Apenas na situação em que 1 kg de solvente e a massa de um litro de solução sejam aproximadamente iguais, as unidades de concentração têm valores similares. **13.82** (a) Tf = –0,6 °C (b) Tf = –0,4 °C **13.85** (a) Kb = 2,34 °C mol^{-1} kg (b) M = $2{,}6 \times 10^2$ g/mol **13.89** (a) CF_4, $1{,}7 \times 10^{-4}$ mol/kg; $CClF_3$, 9×10^{-4} mol/kg; CCl_2F_2, $2{,}3 \times 10^{-2}$ mol/kg; $CHClF_2$, $3{,}5 \times 10^{-2}$ mol/kg (b) A concentração em quantidade de matéria e a molalidade são numericamente similares quando os quilogramas de solvente e os litros de solução são aproximadamente iguais. Isso é verdade quando as soluções são diluídas e quando a densidade da solução é aproximadamente 1 g/mL, como neste problema. (c) A água é um solvente polar; a solubilidade dos solutos aumenta à medida que a polaridade deles aumenta. O apolar CF_4 tem a mais baixa solubilidade e o mais polar dos fluorocarbonos, $CHClF_2$, tem a maior solubilidade em H_2O. (d) A constante da lei de Henry para $CHClF_2$ é $3{,}5 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} atm^{-1}. Esse valor é maior do que a constante da lei de Henry para $N_2(g)$ porque $N_2(g)$ é apolar e de massa molecular mais baixa do que $CHClF_2$.

13.93 (a) cátion (g) + ânion (g) + solvente

Sólido iônico + solvente

(b) A energia de rede (U) está inversamente relacionada com a distância entre os íons, de forma que os sais com cátions maiores como $(CH_3)_4N^+$ têm energias de rede menores do que os sais com cátions simples como Na^+. Também os grupos $-CH_3$ no cátion maior são capazes de interações de dispersão com grupos apolares das moléculas de solvente, resultando em uma energia de solvatação mais negativa dos íons gasosos. No total, para os sais com cátions maiores, a energia de rede é menor (menos positiva), a energia de solvatação dos íons gasosos é mais negativa e o ΔH_{diss} é menos endotérmico. Esses sais são mais solúveis em solventes não aquosos polares. **13.96** A fórmula mínima e molecular é $C_{12}H_{16}N_2O_3$.

Capítulo 14

14.1 (a) A *velocidade de reação* é a variação na quantidade de produtos ou reagentes em certo período de tempo. (b) As velocidades dependem da concentração dos reagentes, da área superficial dos reagentes, da temperatura e da presença de um catalisador. (c) A estequiometria da reação (razões molares de reagentes e produtos) deve ser conhecida para relacionar a velocidade de desaparecimento dos reagentes com a velocidade de aparecimento dos produtos.

14.3

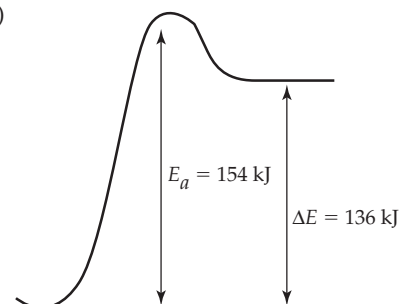
Tempo (min)	Mol de A	Mol de B	[A] (mol/L)	Δ[A] (mol/L)	(b) Velocidade ($mol\ L^{-1}\ s^{-1}$)
0	0,065	0,000	0,65		
10	0,051	0,014	0,51	–0,14	$2{,}3 \times 10^{-4}$
20	0,042	0,023	0,42	–0,09	$1{,}5 \times 10^{-4}$
30	0,036	0,029	0,36	–0,06	$1{,}0 \times 10^{-4}$
40	0,031	0,034	0,31	–0,05	$0{,}8 \times 10^{-4}$

(c) $\Delta[B]_{média}/\Delta t = 1{,}3 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}

14.5

Tempo (s)	Intervalo de tempo (s)	Concentração (mol/L)	Δmol	Velocidade ($mol\ L^{-1}\ s^{-1}$)
0		0,0165		
2.000	2.000	0,0110	–0,0055	28×10^{-7}
5.000	3.000	0,00591	–0,0051	17×10^{-7}
8.000	3.000	0,00314	–0,00277	$9{,}23 \times 10^{-7}$
12.000	4.000	0,00137	–0,00177	$4{,}43 \times 10^{-7}$
15.000	3.000	0,00074	–0,00063	$2{,}1 \times 10^{-7}$

14.7 A partir das inclinações das tangentes do gráfico, as velocidades são $-1{,}2 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} s^{-1} a 5.000 s, $-5{,}8 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} s^{-1} a 8.000 s. **14.9** (a) $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t = \Delta[H_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$
(b) $-\frac{1}{2}\Delta[N_2O]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[N_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$
(c) $-\Delta[N_2]/\Delta t = -\frac{1}{3}\Delta[H_2]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[NH_3]/\Delta t$ **14.11** (a) $-\Delta[O_2]/\Delta t = 0{,}43$ mol/s; $\Delta[H_2O]/\Delta t = 0{,}85$ mol/s (c) P_{total} diminui de 12 torr/min **14.13** (a) Se [A] dobra, a velocidade aumentará de um fator de quatro; a constante de velocidade, k, não varia. A velocidade é proporcional a $[A]^2$; dessa forma, quando o valor de [A] dobra, a velocidade varia de 2^2, ou 4. A constante de velocidade, k, é a constante de proporcionalidade que não varia, a menos que a temperatura varie. (b) A reação é de segunda ordem em A, primeira ordem em B e de terceira ordem como um todo. (c) unidade de k = mol^{-2} L^2 s^{-1} **14.15** (a) Velocidade = $k[N_2O_5]$ (b) Velocidade = $1{,}16 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1} (c) Quando a concentração de N_2O_5 dobra, a velocidade da reação dobra. **14.17** (a, b) $k = 1{,}7 \times 10^2$ mol^{-1} L s^{-1} (c) Se $[OH^-]$ é triplicada, a velocidade triplica. **14.19** (a) $x = 1$ (b) $x = 3$ (c) $x = 0$. A velocidade não depende de [A]. **14.21** (a) Velocidade = $k[OCl^-][I^-]$ (b) $k = 60{,}4$ mol^{-1} L s^{-1} (c) Velocidade = $3{,}02 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} s^{-1} **14.23** (a) Velocidade = $k[NO]^2[O_2]$ (b, c) $k_{média} = 7{,}11 \times 10^3$ mol^{-2} L^2 s^{-1} **14.25** (a) Velocidade = $k[NO]^2[Br_2]$ (b) $1{,}2 \times 10^4$ mol^{-2} L^2 s^{-1} (c) $\frac{1}{2}\Delta[NOBr]/\Delta t = -\Delta[Br_2]/\Delta t$ (d) $-\Delta[Br_2]/\Delta t = 8{,}4$ mol L^{-1} s^{-1} **14.27** (a) $[A]_0$ é a concentração em quantidade de matéria de A no tempo igual a 0. $[A]_t$ é a concentração em quantidade de matéria no tempo t. $t_{1/2}$ é o tempo necessário para reduzir $[A]_0$ por um fator de 2. k é a constante de velocidade para determinada reação. (b) Um gráfico de ln[A] *versus* o tempo produz uma linha reta para uma reação de primeira ordem. **14.29** (a) $k = 3{,}0 \times 10^{-6}$ s^{-1} (b) $t_{1/2} = 3{,}2 \times 10^4$ s **14.31** (a) $P_{65} = 20$ torr (b) $t = 51$ s **14.33** Gráfico de ln $P_{SO_2Cl_2}$ *versus* tempo, k = –inclinação = $2{,}19 \times 10^{-5}$ s^{-1} **14.35** (a) O gráfico de 1/[A] *versus* o tempo é linear, logo a reação é de segunda ordem em [A]. (b) $k = 0{,}040$ mol^{-1} L min^{-1} (c) $t_{1/2} = 38$ min **14.37** (a) O gráfico $1/[NO_2]$ *versus* o tempo é linear, logo a reação é de segunda ordem em NO_2. (b) k = inclinação = 10 mol^{-1} L s^{-1} **14.39** (a) A idéia central do *modelo de colisões* é que as moléculas devem colidir para reagir. (b) A energia da colisão e a orientação das moléculas quando elas colidem determinam se uma reação irá ocorrer. (c) A alta temperatura, existem mais colisões totais e cada colisão tem mais energia. **14.41** $f = 2{,}33 \times 10^{-2}$. A 400 K, aproximadamente 1 em cada 43 moléculas tem essa energia cinética.

14.43 (a)

(b) E_a (inverso) = 18 kJ/mol **14.45** A reação (b) é mais rápida e a reação (c) é mais lenta. **14.47** (a) $k = 1{,}1$ s^{-1} (b) $k = 4{,}9$ s^{-1} **14.49** Um gráfico de ln k *versus* $1/T$ tem uma inclinação de $-5{,}71 \times 10^3$; $E_a = -R$(inclinação) = 47,5 kJ/mol. **14.51** A reação irá ocorrer 88 vezes mais rapidamente a 50 °C, supondo concentrações iniciais iguais. **14.53** (a) Uma *etapa elementar* é um processo que ocorre em um único evento; a ordem é determinada pelos coeficientes na equação balanceada para a etapa. (b) Uma etapa elementar *unimolecular* envolve apenas uma molécula de reagente; uma etapa elementar *bimolecular* envolve duas moléculas de reagentes. (c) *Mecanismo de reação* é o processo que descreve como uma reação como um todo ocorre e explica a lei de velocidade determinada experimentalmente. **14.55** (a) Unimolecular, velocidade = $k[Cl_2]$ (b) bimolecular, velocidade = $k[OCl^-][H_2O]$ (c) bimolecular, velocidade = $k[NO][Cl_2]$ **14.57** Existe um intermediário, B, e dois estados de transição. A etapa B $\longrightarrow$ C é mais rápida, e a reação total A $\longrightarrow$ C é exotérmica.
14.59 (a) $H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$ (b) HI é o intermediário. (c) primeira etapa: velocidade = $k[H_2][ICl]$; segunda etapa: velocidade = $k[HI][ICl]$ (d) Se a primeira etapa for

lenta, a lei de velocidade observada é velocidade = $k[H_2][HCl]$. **14.61** (a) Velocidade = $k[NO][Cl_2]$ (b) A segunda etapa deve ser lenta em relação à primeira etapa. **14.63** (a) Um catalisador aumenta a velocidade de reação diminuindo a energia de ativação, E_a, ou aumentando o fator de freqüência, A. (b) Um *catalisador homogêneo* está na mesma fase que os reagentes, enquanto um *catalisador heterogêneo* está em uma fase diferente.

14.65 (a) Multiplique os coeficientes na primeira reação por dois e some. (b) $NO_2(g)$ é um catalisador porque ele é consumido e a seguir reproduzido na seqüência de reação. (c) Essa é uma catálise homogênea. **14.67** O uso de suportes quimicamente estáveis torna possível a obtenção de áreas superficiais muito grandes por unidade de massa do catalisador de metal precioso porque o metal pode ser depositado em uma camada muito fina, até monomolecular, na superfície do suporte. **14.69** Para colocar dois átomos D em um único carbono, é necessário que uma das ligações C—H já existentes no etileno seja quebrada enquanto a molécula é adsorvida, de tal forma que o átomo de H sai como um átomo adsorvido. Isso exige energia de ativação maior do que simplesmente adsorver C_2H_4 e adicionar um átomo D em cada carbono. **14.71** (a) Os organismos vivos funcionam eficientemente em uma faixa muito estreita de temperatura; o papel das enzimas como catalisadores homogêneos que aumentam a velocidade de reações desejáveis sem aquecê-la e sem efeitos colaterais indesejáveis é crucial para os sistemas biológicos. (b) *catalase*: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$; *nitrogenase*: $N_2 \longrightarrow 2NH_3$ (fixação de nitrogênio) **14.73** (a) A reação catalisada é aproximadamente 10.000.000 vezes mais rápida a 25°C. (b) A reação catalisada é 180.000 vezes mais rápida a 125°C. **14.75** $\Delta[Cl^-]/\Delta t = 7{,}8 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} s^{-1}

14.78 (a) Velocidade = $k[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2$ (b) $k = 8{,}7 \times 10^{-3}$ mol^{-2} L^2 s^{-1} (c) Velocidade = $1{,}0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} s^{-1} **14.80** (a) $k = 4{,}28 \times 10^{-4}$ s^{-1} (b) [uréia] = 0,059 mol/L (c) $t_{1/2} = 1{,}62 \times 10^3$ s **14.84** Um gráfico de ln K *versus* $1/T$ é linear com inclinação = $-1{,}751 \times 10^4$. $E_a = -(\text{inclinação})R = 1{,}5 \times 10^2$ kJ/mol.

14.87 (a) $Cl_2(g) + CHCl_3(g) \longrightarrow HCl(g) + CCl_4(g)$ (b) $Cl(g)$, $CCl_3(g)$ (c) etapa 1, unimolecular; etapa 2, bimolecular; etapa 3, bimolecular (d) etapa 2, a etapa lenta, é a etapa determinante da velocidade. (e) Velocidade = $k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$ **14.89** *Enzima*: anidrase carbônica (H_2CO_3); *número de rotações*: 1×10^7 moléculas/s. **14.91** Pressão parcial de O_2 = 0,402 atm **14.93** (a) Use um manômetro de ponta aberta, um relógio, uma régua e um banho de temperatura constante. Encha o frasco com $HCl(aq)$ e leia a altura da coluna de Hg em ambos os braços do manômetro. Rapidamente adicione $Zn(s)$ ao frasco e marque o tempo = 0 quando $Zn(s)$ entrar em contato com o ácido. Registre a altura de Hg em um braço do manômetro nos intervalos de tempo convenientes como a cada 5 s. Calcule a pressão de $H_2(g)$ em cada tempo. Como $P = (n/V)RT$, $\Delta P/\Delta t$ a temperatura constante é uma medida aceitável da velocidade de reação. (b) Mantenha a quantidade de $Zn(s)$ constante e varie a concentração de $HCl(aq)$ para determinar a ordem de reação para H^+ e Cl^-. Mantenha a concentração de $HCl(aq)$ constante e varie a quantidade de $Zn(s)$ para determinar a ordem para $Zn(s)$. Combine essas informações para escrever a lei de velocidade. (c) $-\Delta[H^+]/\Delta t = 2\Delta[H_2]/\Delta t$; a velocidade de desaparecimento de H^+ é duas vezes a velocidade de aparecimento de $H_2(g)$. $[H_2] = P/RT$ (d) Variando-se a temperatura do banho de temperatura constante, meça os dados de velocidade em várias temperaturas e calcule a constante de velocidade k nessas temperaturas. Faça um gráfico de ln k *versus* $1/T$; a inclinação da reta é $-E_a/R$. (e) Meça os dados de velocidade a temperatura constante, com a concentração de HCl constante e com a massa de $Zn(s)$ constante, variando apenas a forma de $Zn(s)$. Compare a velocidade de reação para as lâminas metálicas e para os grânulos. **14.96** As variações na temperatura variam a energia cinética de vários grupos na enzima e suas tendências para formar associações intermoleculares ou livrar-se delas. A temperaturas acima da temperatura de atividade máxima foi fornecida energia cinética suficiente de tal forma que a estrutura tridimensional da enzima é destruída. Esse é o processo de *desnaturação*. No modelo chave-fechadura de ação da enzima, o sítio ativo é a localização específica na enzima onde a reação ocorre. A geometria precisa do sítio ativo tanto acomoda quanto ativa o substrato. Quando uma enzima é desnaturada, sua atividade é destruída porque o sítio ativo foi destruído.

Capítulo 15

15.1 Sim, no quarto e no quinto diagrama, as quantidades relativas (concentrações) de A e B são constantes. Apesar de a reação estar caminhando, as velocidades de A $\longrightarrow$ B e B $\longrightarrow$ A são iguais. **15.3** (a) $K_{eq} = 2{,}8 \times 10^{-2}$ (b) Uma vez que $K_d < K_i$, para que as duas velocidades sejam iguais, [A] deve ser maior do que [B]. **15.5** (a) A *lei da ação de massas* expressa a relação entre as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio para qualquer reação. $K_{eq} = P_{NOBr_2}/P_{NO} \times P_{Br_2}$ (b) A *expressão da constante de equilíbrio* é uma equação algébrica em que as variáveis são as concentrações dos produtos e reagentes no equilíbrio para uma reação específica. A *constante de equilíbrio* é um número; ela é a razão calculada para a expressão de equilíbrio para uma reação química em particular. (c) Introduza uma quantidade conhecida de $NOBr_2(g)$ em um recipiente de volume conhecido a temperatura (conhecida) constante. Depois que o equilíbrio foi estabelecido, meça a pressão total no frasco. Usando uma tabela de equilíbrio, calcule as pressões e as concentrações no equilíbrio, bem como o valor de K_{eq}.

15.57 (a) $K_{eq} = P_{N_2O} \times P_{NO_2}/P^3_{NO}$; homogêneo
(b) $K_{eq} = P_{CS_2} \times P^4_{H_2}/P_{CH_4} \times P^2_{H_2S}$; homogêneo
(c) $K_{eq} = P^4_{CO}/P_{Ni(CO)_4}$; heterogêneo
(d) $K_{eq} = [H^+][F^-]/[HF]$; homogêneo
(e) $K_{eq} = [Ag^+]^2/[Zn^{2+}]$; heterogêneo **15.9** (a) Principalmente reagentes (b) principalmente produtos **15.11** (a) $K_{eq} = 4{,}2 \times 10^2$ (b) O equilíbrio favorece SO_3 a essa temperatura.

15.13 (a) $K_{eq} = 0{,}0490$ (b) $K_{eq} = 416$ (c) $K_{eq} = 5{,}21$ **15.15** (a) $K_{eq} = 0{,}10$ (b) $K_{eq} = 1{,}2 \times 10^{-4}$ (c) $K_{eq} = 8{,}3 \times 10^3$ **15.17** (a) $K_{eq} = [Hg]^4 P_{O_2}/[Hg_2O]^2$ (b) A concentração em quantidade de matéria, a razão entre a quantidade de matéria e o volume ocupado pela substância são uma constante para sólidos e líquidos puros. (c) $K_{eq} = P_{O_2}$

15.19 $K_{eq} = 1{,}84 \times 10^{-2}$ **15.21** $K_{eq} = 51$ **15.23** (a) $P_{H_2} = 0{,}299$ atm, $P_{N_2} = 0{,}466$ atm, $P_{H_2O} = 3{,}394$ atm (com os algarismos significativos apropriados, esses valores são 0,3 atm, 0,5 atm e 3,4 atm) (b) $K_{eq} = 25{,}65$ ou 3×10^1 (um algarismo significativo) **15.25** (a) $P_{CO_2} = 3{,}87$, $P_{H_2} = 1{,}82$, $P_{CO} = 0{,}23$ (b) $K_{eq} = 0{,}11$ **15.27** (a) Um *quociente de reação* é o resultado de um conjunto geral de concentrações enquanto a constante de equilíbrio necessita das concentrações no equilíbrio. (b) Para a direita (c) As concentrações usadas para calcular Q devem ser as concentrações no equilíbrio. **15.29** (a) $Q = 3{,}35 \times 10^{-7}$; a reação prosseguirá para a esquerda. (b) $q = 1{,}68 \times 10^{-10}$; a reação prosseguirá para a direita. (c) $Q = 2{,}19 \times 10^{-10}$; a mistura está em equilíbrio. **15.31** P_{Cl_2} = 4,98 atm **15.33** (a) $P_{Br_2} = 0{,}980$ atm, $P_{Br} = 0{,}361$ atm; 0,451 g de Br (b) $P_{HI} = 4{,}7$ atm, 21 g de HI **15.35** $P_{NO} = 0{,}43$ atm, $P_{O_2} = P_{N_2}$ = 18 atm

15.37 A pressão no equilíbrio de $Br_2(g)$ é 0,416 atm. **15.39** (a) $P_{PH_3} = P_{BCl_3} = 0,233$ atm (b) Necessita-se de um pouco mais de 0,608 g de PH_3BCl_3. **15.41** $P_{IBr} = 15,5$ atm, $P_{I_2} = P_{Br_2} = 0,926$ atm **15.43** (a) Desloca o equilíbrio para a direita (b) diminui o valor de K (c) desloca o equilíbrio para a esquerda (d) não afeta (e) não afeta (f) desloca o equilíbrio para a direita **15.45** (a) Não afeta (b) não afeta (c) aumenta a constante de equilíbrio (d) não afeta **15.47** (a) $\Delta H^o = -155,7$ kJ (b) A reação é exotérmica, de forma que a constante de equilíbrio diminuirá com o aumento da temperatura. (c) Δn não é igual a zero, logo uma variação no volume a temperatura constante afetará a fração de produtos na mistura em equilíbrio. **15.49** (a) $K_{eq} = 1,5 \times 10^{-39}$ (b) Os reagentes são muito mais abundantes do que os produtos no equilíbrio. **15.51** $K_{eq} = 18$ **15.54** (a) $P_t = 0,74$ atm (b) $K_{eq} = 0,40$ **15.57** $P_{PH_3} = 6,8 \times 10^{-2}$ atm **15.60** (a) $Q = 1,7$; $Q > K_{eq}$; a reação se deslocará para a esquerda. (c) $Q = 5,8 \times 10^{-3}$; $Q < K_{eq}$; a mistura de reação se deslocará para a direita. **15.63** O valor máximo de Q é 4,1; a redução ocorrerá. **15.66** $P_{H_2} = P_{I_2} = 1,48$ atm; $P_{HI} = 10,22$ atm **15.69** O pedido de patente é falso. Um catalisador não altera a posição do equilíbrio em um sistema, apenas a velocidade de aproximação da condição de equilíbrio. **15.70** (a) (i) $K_{eq} = [Na^+]/[Ag^+]$ (ii) $K_{eq} = [Hg^{2+}]^3/[Al^{3+}]^2$ (iii) K_{eq} $[Zn^{2+}]$ $P_{H_2}/[H_2]^2$ (b) Usando os dados da Tabela 4.5: (i) Ag^+ está bem abaixo de Na, logo a reação prosseguirá para a direita e K_{eq} será grande. (ii) Al^{3+} está acima de Hg, logo a reação não prosseguirá para a direita e K_{eq} será pequena. (iii) H^+ está abaixo de Zn, de forma que a reação prosseguirá para a direita e K_{eq} será grande. (c) $K_{eq} < 1$ para essa reação, logo Cd está abaixo de Fe. **15.72** (a) No equilíbrio, as reações direta e inversa ocorrem em velocidades iguais. (b) Os reagentes são favorecidos no equilíbrio. (c) Um catalisador abaixa a energia de ativação tanto para a reação direta quanto para a reação inversa. (d) A razão das constantes de velocidade permanece inalterada. (e) O valor de K_{eq} aumenta com o aumento da temperatura; a reação é endotérmica.

Capítulo 16

16.1 As soluções de HCl e H_2SO_4 conduzem eletricidade, têm sabor azedo, mudam a cor do papel de tornassol vermelho (são ácidas), neutralizam as soluções de bases e reagem com metais ativos para formar $H_2(g)$. As soluções de HCl e de H_2SO_4 têm essas propriedades em comum porque ambos os compostos são fortemente ácidos. Isto é, ambos dissociam-se completamente em H_2O para formar $H^+(aq)$ e um ânion. (HSO_4^- não está completamente dissociado, mas a primeira etapa de dissociação para H_2SO_4 é completa.) A presença de íons possibilita que as soluções conduzam eletricidade; a presença de $H^+(aq)$ acima de 1×10^{-7} mol/L explica todas as outras propriedades relacionadas. **16.3** (a) A definição de Arrhenius de um ácido está restrita às soluções aquosas; a definição de Brønsted–Lowry aplica-se a qualquer estado físico. (b) HCl é um ácido de Brønsted-Lowry; NH_3 é uma base de Brønsted–Lowry. **16.5** (a) HSO_3^- (b) $C_2H_3O_2^-$ (c) $HAsO_4^{2-}$ (d) NH_3

16.7

Ácido B—L +	Base B—L $\rightleftharpoons$	Ácido conjugado +	Base conjugada
(a) $NH_4^+(aq)$	$CN^-(aq)$	$HCN(aq)$	$NH_3(aq)$
(b) $H_2O(l)$	$(CH_3)_3N(aq)$	$(CH_3)_3NH^+(aq)$	$OH^-(aq)$
(c) $HCHO_2(aq)$	$PO_4^{3-}(aq)$	$HPO_4^{2-}(aq)$	$CHO_2^-(aq)$

16.9 (a) Ácido: $HC_2O_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ Base: $HC_2O_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq) + OH^-(aq)$ (b) $H_2C_2O_4$ é o ácido conjugado de $HC_2O_4^-$. $C_2O_4^{2-}$ é a base conjugada de $HC_2O_4^-$. **16.11** (a) Fraco, NO_2^- (b) forte, HSO_4^- (c) fraco, PO_4^{3-} (d) desprezível, CH_3^- (e) fraco, CH_3NH_2. **16.13** (a) HBr. Ele é um dos sete ácidos fortes. (b) F^-. HCl é um ácido mais forte do que HF, logo F^- é uma base conjugada mais forte. **16.15** (a) $HF(aq) + CO_3^{2-}(aq)$, o equilíbrio localiza-se à esquerda (b) $OH^-(aq) + OH^-(aq)$, o equilíbrio localiza-se à direita (c) $H_2S(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$, o equilíbrio localiza-se à direita. **16.17** (a) A *auto-ionização* é a ionização de uma molécula neutra em um ânion e um cátion. A expressão de equilíbrio para a auto-ionização da água é $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$. (b) A água pura é um condutor de eletricidade ruim porque ela contém poucos íons. (c) Se uma solução for ácida, ela contém mais íons H^+ do que OH^-. **16.19** (a) $[H^+] = 2 \times 10^{-10}$ mol/L, básica (b) $[H^+] = 3,1 \times 10^{-6}$ mol/L, ácida (c) $[H^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ mol/L, básica **16.21** $[H^+] = [OH^-] = 3,5 \times 10^{-8}$ mol/L **16.23** (a) $[H^+]$ varia de um fator de 100. (b) $[H^+]$ varia de um fator de 3,2 **16.25** (a) $[H^+]$ diminui, o pH aumenta (b) o pH está entre 4 e 5. Calculando-se, o pH = 4,5; a solução é ácida. (c) O pH = 7,8 está entre 7 e 8, mais próximo de 8. Uma boa estimativa é 3×10^{-8} mol/L de H^+ e 7×10^{-7} mol/L de OH^-. Calculando-se, $[H^+] = 2 \times 10^{-8}$ mol/L de H^+; $[OH^-] = 6 \times 10^{-7}$ mol/L de OH^-

16.27

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácida ou básica
$7,5 \times 10^{-3}$ mol/L	$1,3 \times 10^{-12}$ mol/L	2,12	11,88	ácida
$2,8 \times 10^{-5}$ mol/L	$3,6 \times 10^{-10}$ mol/L	4,56	9,44	ácida
$5,6 \times 10^{-9}$ mol/L	$1,8 \times 10^{-6}$ mol/L	8,25	5,75	básica
$5,0 \times 10^{-9}$ mol/L	$2,0 \times 10^{-8}$ mol/L	8,30	5,70	básica

16.29 $[H^+] = 4,0 \times 10^{-8}$ mol/L, $[OH^-] = 6,0 \times 10^{-7}$ mol/L **16.31** (a) Um ácido *forte* está completamente dissociado em seus íons em solução aquosa. (b) $[H^+] = 0,500$ mol/L (c) HCl, HBr, HI **16.33** (a) $[H^+] = 8,5 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 2,07 (b) $[H^+] = 0,0419$ mol/L, pH = 1,377 (c) $[H^+] = 0,0250$ mol/L, pH = 1,602 (d) $[H^+] = 0,167$ mol/L, pH = 0,778 **16.35** (a) $[OH^-] = 3,0 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 11,48 (b) $[OH^-] = 0,3758$ mol/L, pH = 13,5750 (c) $[OH^-] = 8,75 \times 10^{-5}$ mol/L, pH = 9,942 (d) $[OH^-] = 0,17$ mol/L, pH = 13,23 **16.37** $3,2 \times 10^{-3}$ mol/L de NaOH **16.39** pH = 13,400

16.41 (a) $HBrO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + BrO_2^-(aq)$,
$K_a = [H^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$;
$HBrO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + BrO_2^-(aq)$,
$K_a = [H_3O^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$
(b) $HC_3H_5O(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_3H_5O_2^-(aq)$,
$K_a = [H^+][C_3H_5O_2^-]/[HC_3H_5O_2]$;
$HC_3H_5O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_3H_5O_2^-(aq)$,
$K_a = [H_3O^+][C_3H_5O_2^-]/[HC_3H_5O_2]$ **16.43** $K_a = 1,4 \times 10^{-4}$ **16.45** $[H^+] = [X^-] = 0,019$ mol/L, $[HX] = 0,181$ mol/L, $K_a = 2,0 \times 10^{-3}$ **16.47** 0,089 mol/L de $HC_2H_3O_2$ **16.49** $[H^+] = [C_7H_5O_2^-] = 1,8 \times 10^{-3}$ mol/L, $[HC_7H_5O_2] = 0,048$ mol/L **16.51** (a) $[H^+] = 1,1 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 2,95 (b) $[H^+] = 1,7 \times 10^{-4}$ mol/L, pH = 3,76 (c) $[OH^-] = 1,4 \times 10^{-5}$ mol/L, pH = 9,15 **16.53** $[H^+] = 2,0 \times 10^{-2}$ mol/L, pH = 1,71 **16.55** (a) $[H^+] = 2,8 \times 10^{-3}$ mol/L, 0,69% de ionização (b) $[H^+] = 1,4 \times 10^{-3}$ mol/L, 1,4% de ionização (c) $[H^+] = 8,7 \times 10^{-4}$ mol/L, 2,2% de ionização

16.57 $HX(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + X^-(aq)$; $K_a = [H^+][X^-]/[HX]$. Supondo que a porcentagem de ácido que se ioniza é pequena. Faça $[H^+] = [X^-] = y$. $K_a = y^2/[HX]$; $y = K_a^{1/2}/[HX]^{1/2}$. Porcentagem de ionização = y/[HX] × 100. Substituindo por y, a porcentagem de ionização = $100\ K_a^{1/2}[HX]^{1/2}/[HX]$ ou $100\ K_a^{1/2}/[HX]^{1/2}$. Isto é, a porcentagem de ionização varia inversamente com a raiz quadrada da concentração de HX. **16.59** $[H^+] = 5{,}72 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 2,24, $[HC_6H_5O_7^{3-}] = 1{,}2 \times 10^{-9}$ mol/L. A aproximação de que a primeira energia de ionização é menor do que 5% da concentração total do ácido não é válida; a equação de primeiro grau deve ser resolvida. $[H^+]$ produzida a partir da segunda e terceira ionizações é pequena em relação àquela presente na primeira etapa; a segunda e terceira ionizações podem ser desprezadas quando se calcula $[H^+]$ e o pH. **16.61** Todas as bases de Brønsted–Lowry contêm no mínimo um par de elétrons não-ligante (solitário) para atrair H^+. **16.63** (a) $(CH_3)_2NH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(aq) + OH^-(aq)$; $K_b = [(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]/[(CH_3)_2NH]$
(b) $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$; $K_b = [HCO_3^-][OH^-]/[CO_3^{2-}]$
(c) $CHO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCHO_2(aq) + OH^-(aq)$; $K_b = [HCHO_2][OH^-]/[CHO_2^-]$ **16.65** A partir da fórmula da equação de segundo grau, $[OH^-] = 6{,}6 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 11,82. **16.67** (a) $[C_{10}H_{15}ON] = 0{,}033$ mol/L, $[C_{10}H_{15}ONH^+] = [OH^-] = 2{,}1 \times 10^{-3}$ mol/L (b) $K_b = 1{,}4 \times 10^{-4}$ **16.69** (a) Para um par ácido/base conjugado como $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$, K_b para a base conjugada pode sempre ser calculado a partir de K_a para o ácido conjugado, logo não é necessária uma relação separada de K_b. (b) $K_b = 7{,}7 \times 10^{-5}$ (c) O fenolato é uma base mais forte do que NH_3. **16.71** (a) O ácido acético é mais forte. (b) O íon hipoclorito é a base mais forte. (c) K_b para o $C_2H_3O_2^- = 5{,}6 \times 10^{-10}$, K_b para $ClO^- = 3{,}3 \times 10^{-7}$ **16.73** (a) $[OH^-] = 1{,}4 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 11,15 (b) $[OH^-] = 3{,}8 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 11,58 (c) $[NO_2^-] = 0{,}50$ mol/L, $[OH^-] = 3{,}3 \times 10^{-6}$ mol/L, pH = 8,52 **16.75** (a) Ácida (b) ácida (c) básica (d) neutra (e) ácida **16.77** O sal desconhecido é NaF. **16.79** $[OH^-] = 5{,}0 \times 10^{-6}$ mol/L, pH = 8,70 **16.81** (a) À medida que a eletronegatividade do átomo central (X) aumenta, a força do oxiácido aumenta. (b) À medida que o número de átomos de oxigênio não protonados na molécula aumenta, a força do oxiácido aumenta. **16.83** (a) HNO_3 é um ácido mais forte porque tem um átomo de oxigênio não protonado a mais e conseqüentemente maior número de oxidação em N. (b) Para os hidretos binários, a força do ácido aumenta descendo-se na família; logo H_2S é um ácido mais forte do que H_2O. (c) H_2SO_4 é um ácido mais forte porque H^+ está muito mais fortemente mantido pelo ânion HSO_4^-. (d) Para os oxiácidos, quanto maior a eletronegatividade do átomo central, mais forte é o ácido; assim, H_2SO_4 é o ácido mais forte. (e) CCl_3COOH é mais forte porque a eletronegatividade dos átomos de Cl retiram densidade eletrônica das outras partes da molécula, o que enfraquece a ligação O—H e faz com que H^+ seja mais facilmente removido. **16.85** (a) BrO^- (b) BrO^- (c) HPO_4^{2-} **16.87** (a) Verdadeira (b) Falsa. Em uma série de ácidos que têm o mesmo átomo central, a força do ácido aumenta com o número de átomos de oxigênio não protonados ligados ao átomo central. (c) Falsa. H_2Te é um ácido mais forte do que H_2S porque a ligação H—Te é mais longa, mais fraca e mais facilmente dissociada do que a ligação H—S. **16.89** Sim. A definição de uma base de Arrhenius, um doador de $OH^-(aq)$, é mais restritiva; a definição de Brønsted-Lowry, um receptor de H^+, é mais geral; e a definição de Lewis, um doador de par de elétrons, é mais geral. Qualquer substância que se encaixe na restrita definição de Arrhenius se encaixará nas definições mais amplas de Brønsted e de Lewis. **16.91** (a) Ácido, $Fe(ClO_4)_3$ ou Fe^{3+}; base, H_2O (b) Ácido, H_2O; base, CN^- (c) Ácido, BF_3; base, $(CH_3)_3N$ (d) Ácido, HIO; base, NH_2^- **16.93** (a) Cu^{2+}, maior carga do cátion (b) Fe^{3+}, maior carga do cátion (c) Al^{3+}, menor raio do cátion, mesma carga **16.95** (a) Correta. (b) Incorreta. Um ácido de Brønsted deve ter hidrogênio ionizável. (c) Correta. (d) Incorreta. K^+ é um ácido de Lewis desprezível por causa de seu raio iônico relativamente grande e a carga positiva baixa o tornam ruim em atrair pares de elétrons. (e) Correta. **16.98** Supondo $T = 25$ °C. Para concentrações de solutos ácidos ou básicos menores do que 1×10^{-6} mol/L, considere a auto-ionização da água como uma fonte de $H^+(aq)$ ou $OH^-(aq)$. Para essa solução, $[H^+] = 9{,}9 \times 10^{-8}$ mol/L, pH = 7,01. **16.99** (a) Uma solução de 0,1 mol/L de um ácido fraco (b) o ácido com $K_a = 8 \times 10^{-6}$ (c) a base com $pK_b = 4{,}5$ **16.101** (a) $[H^+] = 0{,}050$ mol/L, pH = 1,30 (b) $[H^+] = 0{,}10$ mol/L, pH = 1,00 (c) O pH, supondo que não haja ionização de HX^-, é 1,30; logo, HX^- não está completamente ionizado; H_2X, que está completamente ionizado, é um ácido mais forte do que HX^-. (d) Como H_2X é um ácido forte, HX^- não tem tendência a agir como uma base. HX^- age como um ácido fraco, logo uma solução de NaHX seria ácida.
16.104 Para todos os compostos, exceto a cafeína, $[BH^+]/[B] > 1$, e a forma protonada predomina. A cafeína, uma base muito fraca, existe como base neutra. **16.107** $6{,}0 \times 10^{13}$ íons H^+ **16.109** (a) Para a precisão dos dados relatados, o pH da água da chuva 40 anos atrás era 5,4, nenhuma diferença do pH de hoje. Com algarismos significativos extras, $[H^+] = 3{,}63 \times 10^{-6}$ mol/L, pH = 5,440. (b) Um balde de 20,0 L de água de chuva de hoje contém 0,02 L (com algarismos significativos extras, 0,200 L) de CO_2 dissolvido. **16.112** [cocaína] = $2{,}93 \times 10^{-3}$ mol/L, $[OH^-] = 3{,}4 \times 10^{-6}$ mol/L, $K_b = 3{,}9 \times 10^{-9}$ **16.114** (a) K(i) = $5{,}6 \times 10^3$, K(ii) = 10 (b) Ambos (i) e (ii) têm $K > 1$, logo ambos seriam escritos com uma única seta.

Capítulo 17

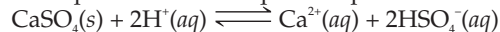
17.1 (a) A extensão de dissociação de um eletrólito fraco é diminuída quando um eletrólito forte contendo um íon em comum com o eletrólito fraco é adicionado a ele. (b) $NaNO_2$ **17.3** (a) Aumenta o pH (b) diminui o pH (c) aumenta o pH (d) não varia (e) diminui o pH **17.5** $[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}$ mol/L, pH = 4,73, $[C_3H_5O_2^-] = 6{,}0 \times 10^{-2}$ mol/L **17.7** (a) pH = 3,53 (b) pH = 5,01 **17.9** (a) 4,5% de ionização (b) 0,018% de ionização **17.11** Em uma mistura de $HC_2H_3O_2$ e $NaC_2H_3O_2$, $HC_2H_3O_2$ reage com a base adicionada e $C_2H_3O_2^-$ combina-se com o ácido adicionado, deixando $[H^+]$ relativamente inalterada. Apesar de HCl e de Cl^- serem um par ácido–base conjugado, Cl^- não tem tendência em se combinar com o ácido adicionado para formar HCl não dissociado. Qualquer ácido adicionado simplesmente aumenta $[H^+]$ em uma mistura HCl—NaCl.
17.13 (a) pH = 3,82 (b) pH = 3,96
17.15 (a) pH = 4,60
(b) $Na^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow HC_2H_3O_2(aq) + Na^+(aq) + Cl^-(aq)$
(c) $HC_2H_3O_2(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l) + Na^+(aq)$ **17.17** 0,18 mol de NaBrO **17.19** (a) pH = 4,86 (b) pH = 5,0 (c) pH = 4,71 **17.21** (a) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 11$ (b) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 5{,}4$ **17.23** (a) Curva B (b) pH no ponto de equivalência aproximado da curva A = 8,0, pH no ponto de equivalência aproximado da curva B = 7,0 (c) para volumes iguais de A e B, a concentração do ácido é maior porque ele necessita de um volume maior de base para atingir o ponto de equivalência. **17.25** (a) HX é mais fraco. Quanto maior o pH

no ponto de equivalência, mais forte a base conjugada (X^-) e mais fraco o ácido conjugado (HX). (b) A fenolftaleína, que muda de cor na faixa de pH de 8 a 10, é perfeita para HX e provavelmente apropriada para HY. **17.27** (a) 42,4 mL de solução de NaOH (b) 29,6 mL de solução de NaOH (c) 29,8 mL de solução de NaOH **17.29** (a) pH = 1,54 (b) pH = 3,30 (c) pH = 7,00 (d) pH = 10,69 (e) pH = 12,74 **17.31** (a) pH = 2,78 (b) pH = 4,74 (c) pH = 6,58 (d) pH = 8,81 (e) pH = 11,03 (f) pH = 12,42 **17.33** (a) pH = 7,00 (b) $[HONH_3^+]$ = 0,100 mol/L, pH = 3,52 (c) $[C_6H_5NH_3]$ = 0,100 mol/L, pH = 2,82 **17.35** (a) A concentração de sólido não dissolvido não aparece na expressão do produto de solubilidade porque ela é constante enquanto houver sólido presente. (b) $K_{ps} = [Ag^+][I^-]$; $K_{ps} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$; $K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$; $K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2$ **17.37** (a) $K_{ps} = 7{,}63 \times 10^{-9}$ (b) $K_{ps} = 2{,}7 \times 10^{-9}$ (c) $5{,}3 \times 10^{-4}$ mol de $Ba(IO_3)_2$/L **17.39** $K_{ps} = 2{,}3 \times 10^{-9}$ **17.41** (a) $7{,}1 \times 10^{-7}$ mol de AgBr/L (b) $1{,}7 \times 10^{-11}$ mol de AgBr/L (c) $5{,}0 \times 10^{-12}$ mol de AgBr/L **17.43** (a) $1{,}4 \times 10^{-3}$ g de $Mn(OH)_2$/L (b) $1{,}7 \times 10^{-2}$ g/L (c) $3{,}6 \times 10^{-7}$ g/L **17.45** Mais solúvel em ácido: (a) $ZnCO_3$ (b) ZnS (d) AgCN (e) $Ba_3(PO_4)_2$ **17.47** $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-12}$ mol/L **17.49** $K = K_{sp} \times K_f = 8 \times 104$ **17.51** (a) $Q < K_{ps}$; nenhum $Ca(OH)_2$ precipita (b) $Q < K_{ps}$; nenhum Ag_2SO_4 precipita **17.53** pH = 13,0 **17.55** Os dois primeiros experimentos eliminam os íons dos grupos 1 e 2 (Figura 17.22) A ausência de precipitados insolúveis de carbonato no terceiro experimento descarta os íons do grupo 4. Os íons que podem estar na amostra são aqueles do grupo 3, Al^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} ou Mn^{2+}, e do grupo 5, NH_4^+, Na^+ ou K^+. **17.59** (a) Torne a solução ácida com 0,5 mol/L de HCl; sature com H_2S. CdS irá precipitar; ZnS não irá precipitar. (b) Adicione excesso de base; $Fe(OH)_3(s)$ precipita, mas Cr^{3+} forma o complexo solúvel $Cr(OH)_4^-$. (c) Adicione $(NH_4)_2HPO_4$; Mg^{2+} precipita como $MgNH_4PO_4$; K^+ permanece solúvel. (d) Adicione 6 mol/L de HCl; Ag^+ precipita como AgCl(*s*). **17.61** (a) A base é necessária para aumentar $[PO_4^{3-}]$ de forma que o produto de solubilidade dos fosfatos metálicos de interesse seja excedido e os sais de fosfato precipitem. (b) K_{ps} para os cátions no grupo 3 é muito maior, de forma que para exceder K_{ps} é necessária $[S^{2-}]$ maior. (c) Todos eles poderão se redissolver em soluções altamente ácidas. **17.63** (a) pH = 3,025 (b) pH = 2,938 (c) pH = 12,862 **17.65** (a) pK_a = 4,68 **17.68** HOBr e NaOBr em uma razão molar de 1 para 1. $H_2NNH_3^+$ e H_2NNH_2 em uma razão molar de 1 para 3,1. **17.70** (a) $\mathcal{M}$= 82,2 g/mol (b) $K_a = 3{,}8 \times 10^{-7}$ **17.72** (a) O pH no ponto de equivalência é 8,94; a fenolftaleína ou o azul de timol é apropriado. A fenolftaleína é geralmente a escolhida porque a mudança de incolor para rosa no ponto final é mais fácil de ver. (b) 0,06206 mol/L de NaOH. **17.75** 1,00 L de solução resultante é um tampão contendo 0,10 mol de $H_2PO_4^-$ e 0,35 mol de HPO_4^{2-}. pH = 7,75 **17.78** $1{,}1 \times 10^3$ μL **17.84** $[SO_4^{2-}] = 9{,}7 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Pb^{2+}] = 6{,}5 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Sr^{2+}] = 3{,}3 \times 10^{-4}$ mol/L **17.87** $[OH^-]$ deve ser maior ou igual a $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol/L. **17.88** (a) $H^+(aq) + CHO_2^-(aq) \rightleftharpoons HCHO_2(aq)$ (b) $K = 5{,}6 \times 10^3$ (c) $[Na^+] = [Cl^-]$ = 0,075 mol/L, $[H^+] = [HCHO_2^-] = 3{,}7 \times 10^{-3}$ mol/L, $[HCHO_2]$ = 0,071 mol/L **17.90** $[NH_4^+]$ = 0,10 mol/L, $[NH_3]$ = 0,050 mol/L, pH = 8,95 **17.93** $[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5{,}7 \times 10^{-4}$ mol/L, $K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-7}$

Capítulo 18

18.1 (a) Seu perfil de temperatura (b) troposfera, 0 a 12 km; estratosfera, 12 a 50 km; mesosfera, 50 a 85 km; termosfera, 85 a 110 km **18.3** A pressão parcial de O_3 é $2{,}4 \times 10^{-4}$ torr. **18.5** $1{,}5 \times 10^{17}$ moléculas de CO **18.7** 570 nm **18.9** A fotoionização de O_2 necessita de 1.205 kJ/mol. A fotodissociação necessita de apenas 495 kJ/mol. Em elevações mais baixas, a radiação solar de comprimento de onda curto de alta energia já foi absorvida. Abaixo de 90 km, a concentração aumentada de O_2 e a disponibilidade de radiação de comprimento de onda mais longo fazem com que o processo de fotodissociação predomine. **18.11** (a) A velocidade de formação do ozônio, um processo endotérmico, é mais alta a aproximadamente 50 km, próximo à estratosfera do que na troposfera de altitude mais baixa. (b) A primeira etapa na formação de O_3 é a fotodissociação de O_2 para formar dois átomos de O. Depois, um átomo de O e uma molécula de O_2 colidem para formar O_3^* e remover o excesso de energia, sendo formado O_3. **18.13** Um *hidrofluorocarbono* é um composto que contém hidrogênio, flúor e carbono; ele contém hidrogênio no lugar do cloro. HFCs são potencialmente menos prejudiciais do que CFCs porque a fotodissociação não produz átomos de Cl, que catalisam a destruição do ozônio. **18.15** (a) A ligação C—F requer mais energia para a dissociação do que a ligação C—Cl e não é facilmente quebrada pelos comprimentos de onda de luz UV. (b) O cloro está presente como átomos de cloro e moléculas de óxido de cloro, Cl e ClO, respectivamente. **18.17** (a) CO liga-se com a hemoglobina para bloquear o transporte de O_2 pelas células; as pessoas com envenenamento por CO sufocam pela falta de O_2. (b) SO_2 é muito corrosivo aos tecidos e contribui para as doenças respiratórias, especialmente para as pessoas com problemas respiratórios. É também a principal fonte da chuva ácida, que destrói as florestas e a vida selvagem nas águas naturais. (c) O_3 é extremamente reativo e tóxico por causa de sua habilidade de oxidante forte. Os produtos das suas reações com outros poluentes da atmosfera provocam irritação dos olhos e dificuldades respiratórias. **18.19** (a) O metano, CH_4, origina-se da decomposição de matéria orgânica por certos microorganismos; ele também escapa dos depósitos de gás do subsolo. (b) SO_2 é liberado em gases vulcânicos e é também produzido pela ação de bactérias na decomposição de matéria vegetal e animal. (c) O óxido nítrico, NO, resulta da oxidação de matéria orgânica em decomposição e é formado nos relâmpagos. (d) CO é um produto possível da decomposição de matéria vegetal.

18.21 (a) $H_2SO_4(aq) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$ (b) $CaSO_4(s)$ seria muito menos reativo com soluções ácidas, uma vez que seria necessária uma solução fortemente ácida para deslocar o equilíbrio para a direita.

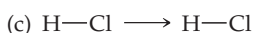
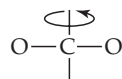
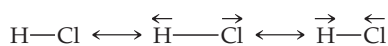
$CaSO_4(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HSO_4^-(aq)$

18.23 (a) Ultravioleta (b) 357 kJ/mol (c) A energia média de ligação C—H da Tabela 8.4 é 413 kJ/mol. A energia de ligação C—H em CH_2O, 357 kJ/mol, é menor do que a energia 'média' de ligação C—H. **18.25** As energias que entram na Terra e as que saem dela estão em regiões diferentes do espectro eletromagnético. Quando entram, CO_2 é transparente à radiação visível, mas ao sair absorve a radiação infravermelho. **18.27** 0,093 mol/L de Na^+ **18.29** $4{,}8 \times 10^6$g de CaO **18.31** A pressão mínima necessária para iniciar a osmose inversa é maior do que 5,1 atm. **18.33** (a) $CO_2(g)$, HCO_3^-, $H_2O(l)$, SO_4^{2-}, NO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ (b) $CH_4(g)$, $H_2S(g)$, $NH_3(g)$, $PH_3(g)$ **18.35** 2,5 g de O_2 **18.37** $Mg^{2+}(aq) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(aq)$ **18.39** 0,35 mol de $Ca(OH)_2$, 0,15 mol de Na_2CO_3 **18.41** $Al_2(SO_4)_3$ reage com OH^- para formar $Al(OH)_3(s)$, um precipitado gelatinoso que absorve partículas finas e bactérias presentes na água. $Al(OH)_3(s)$ assenta-se lentamente, removendo as partículas de matéria indesejáveis. **18.43** A produção de qualquer forma de energia requer um combustível e gera produtos de rejeito. Um dispositivo ou processo mais eficiente

em termos de energia usa menos energia, o que requer menos combustível e gera menos produtos de rejeito. **18.45** O uso do dimetilcarbonato no lugar do fosgênio como fonte de carbonila condensa o metanol, CH_3OH, em vez de HCl. O metanol é muito menos tóxico do que HCl e tem o potencial de ser um segundo produto útil, em vez de rejeito. **18.48** Massa molar média na superfície = 27 g/mol. Massa molar média na altitude onde todo O_2 foi fotodissociado = 19 g/mol. **18.50** 2[18.7] + [18.9] = $2Cl(g) + 2O_3(g) + 2ClO(g) \xrightarrow{} 2ClO(g) + 3O_2(g) + 2Cl(g) = 2O_3(g) \xrightarrow{Cl} 3O_2(g)$ = [18.10]. **18.53** A formação de $NO(g)$ é endotérmica, logo K_{eq} aumenta com o aumento da temperatura. A oxidação de $NO(g)$ a $NO_2(g)$ é exotérmica, logo o valor de K_{eq} diminui com o aumento da temperatura. **18.56** (a) A solubilidade de $CO_2(g)$ no oceano diminuiria se a temperatura do oceano aumentasse. (b) Se a solubilidade de $CO_2(g)$ no oceano diminuísse por causa do aquecimento global, mais $CO_2(g)$ seria liberado na atmosfera, perpetuando um ciclo de temperatura crescente e concomitante liberação de $CO_2(g)$ dos oceanos. **18.59** (a) CO_3^{2-} hidrolisa-se em solução aquosa para produzir OH^-. Se $OH^-(aq)$ for suficiente para superar K_{ps} para $Mg(OH)_2$, o sólido precipitará. **18.63** (a) $P_{NO_2} = 1{,}6 \times 10^{-5}$ torr (b) 2×10^{19} moléculas de NO_2 **18.66** (a) $\lambda = 258$ nm (b) $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2O_2(g)$. Como ele é consumido e depois reproduzido, $OH(g)$ é o catalisador na reação total, outro caminho para a destruição do ozônio. **18.70** P_{NO} = 0,08 atm; concentração de NO = 8×10^4 ppm **18.73** (a) $1{,}1 \times 10^{-5}$ mol/L (b) resolvendo a equação de segundo grau, $[H^+] = 2{,}0 \times 10^{-6}$ mol/L, pH = 5,71

Capítulo 19

19.1 (a) Espontânea: b, c, d; não espontânea: a, e **19.3** (a) $NH_4NO_3(s)$ dissolve-se em água, como em uma bolsa química fria. O naftaleno (naftalina) sublima-se à temperatura ambiente. (b) A fusão de um sólido é espontânea acima de seu ponto de fusão mas não o é abaixo de seu ponto de fusão. **19.5** (a) Endotérmica (b) a 100 °C ou acima de 100 °C (c) abaixo de 100 °C (d) a 100 °C **19.7** (a) Para um processo *reversível*, as mudanças direta e inversa ocorrem pelo mesmo caminho. Existe apenas um caminho reversível para um conjunto específico de condições. O trabalho pode ser realizado apenas a partir de um processo reversível. (b) Não existe variação líquida na vizinhança. (c) A vaporização de água a vapor é reversível se ela ocorrer na temperatura de ebulição da água para uma pressão (atmosférica) externa específica. **19.9** Não. ΔE é uma função de estado. $\Delta E = q + w$; q e w não são funções de estado. Seus valores dependem do caminho, mas a soma, ΔE, não depende do caminho. **19.11** Sabemos que a fusão é um processo que aumenta a energia do sistema mesmo que não exista variação na temperatura. ΔE não é zero para o processo. **19.13** (a) Sim. (b) $w = -P_{ext}\Delta V$. Uma vez que o gás se expande no vácuo, $P_{ext} = 0$ e $w = 0$. (c) A força diretora é o aumento da desordem do sistema. **19.15** (a) 16 arranjos totais (b)Apenas um arranjo (c) O gás irá adotar espontaneamente o estado com desordem máxima, o estado com os arranjos mais possíveis para as moléculas. **19.17** (a) ΔS é positivo. (b) Não. ΔS é uma função de estado, de forma que é independente do caminho. **19.19** (a) ΔS é positivo. (b) ΔS é positivo no Exercício 19.2 (a) e (c). **19.21** S aumenta em (a), (b) e (c); S diminui em (d) **19.23** (a) ΔS aumenta (b) 213 kJ/K **19.25** (a) Para um processo espontâneo, a entropia do universo aumentar; para um processo reversível, a entropia do universo não varia. (b) Para um processo reversível, se a entropia do universo aumenta, a entropia da vizinhança deve diminuir da mesma quantidade. (c) Para um processo espontâneo, a entropia do universo deve aumentar, logo a entropia da vizinhança deve diminuir pelo menos 42 J/K. **19.27** (a) A entropia de uma substância cristalina pura no zero absoluto é zero. (b) Em um movimento *translacional* a molécula toda se move em um único sentido; em um movimento *rotacional* a molécula gira ou roda ao redor de um eixo fixo. No movimento *vibracional* as ligações dentro de uma molécula esticam e dobram-se, mas a posição média dos átomos não varia.

(c) H—Cl ⟶ H—Cl
Translacional

O—C—O
Rotacional

H—Cl ⟷ H—Cl ⟷ H—Cl
Vibracional

19.29 (a) $Ar(g)$ (b) $He(g)$ a 1,5 atm (c) 1 mol de $Ne(g)$ em 15,0 L (d) $CO_2(g)$ **19.31** (a) $\Delta S < 0$ (b) $\Delta S > 0$ (c) $\Delta S < 0$ (d) $\Delta S > 0$ **19.33** (a) $Sc(s)$, 34,6 J mol^{-1} K^{-1}; $Sc(g)$, 174,7 J mol^{-1} K^{-1}. Em geral, a fase gasosa de uma substância tem $S°$ maior do que a fase sólida por causa do maior volume e maior liberdade de movimento das moléculas. (b) $NH_3(g)$, 192,5 J mol^{-1} K^{-1}; $NH_3(aq)$, 111,3 J mol^{-1} K^{-1} As moléculas na fase gasosa têm mais liberdade de movimento do que as moléculas em solução. (c) 1 mol de $P_4(g)$, 280 J/K; 2 mol de $P_2(g)$, 2(218,1) = 436,2 J/K. Mais partículas têm maior número de arranjos. (d) C (diamante), 2,43 J mol^{-1} K^{-1}; C (grafite) 5,69 J mol^{-1} K^{-1}. A entropia interna na grafite é maior porque existe liberdade translacional entre as camadas planares de átomos de C, enquanto existe muito pouca liberdade dentro da rede covalente do diamante. (d) 1 mol de $H_2(g)$, 130,58 J/K; 2 mols de $H(g)$, 229,20 J/K. Mais partículas têm maior número de graus de liberdade. **19.35** O valor de $S°$ para cada um dos hidrocarbonetos é $CH_4(g)$, 186,3 J mol^{-1} K^{-1}; $C_2H_6(g)$, 229,5 J mol^{-1} K^{-1}; $C_3H_8(g)$, 269,9 J mol^{-1} K^{-1}; $C_4H_{10}(g)$, 310,0 J mol^{-1} K^{-1}. À medida que o número de átomos de carbono aumenta, a complexidade estrutural aumentada leva a maiores graus de liberdade de movimento e $S°$ do hidrocarboneto aumenta. **19.37** (a) $\Delta S° = -120{,}5$ J/K. O $\Delta S°$ é negativo porque existe menor quantidade de matéria de gases nos produtos. (b) $\Delta S° = +176{,}6$ J/K. $\Delta S°$ é positivo porque existe maior quantidade de gases nos produtos. (c) $\Delta S° = +152{,}39$ J/K. $\Delta S°$ é positivo porque o produto contém total maior de partículas e maior quantidade de matéria de gás. (d) $\Delta S° = +92{,}3$ J/K. $\Delta S°$ é positivo porque existe maior quantidade de matéria de gás nos produtos. **19.39** (a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (b) Se ΔG é positivo, o processo é não espontâneo, mas a reação inversa é espontânea. (c) Não existe relação entre ΔG e a velocidade de reação. **19.41** (a) Exotérmica (b) $\Delta S°$ é negativo; a reação leva a uma diminuição da desordem. (c) $\Delta G° = -9{,}9$ kJ (d) Se todos os reagentes e produtos estão presentes em seus estados padrão, a reação é espontânea nessa temperatura. **19.43** (a) $\Delta H° = -537{,}22$ kJ, $\Delta S° = 13{,}7$ J/K, $\Delta G° = -541{,}40$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -541{,}31$ kJ

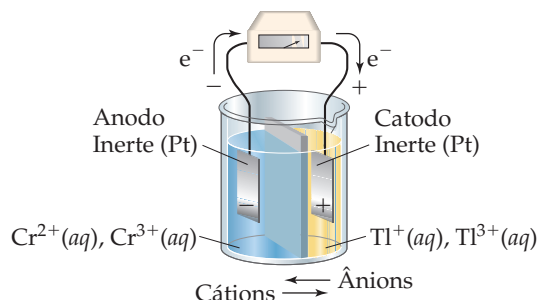
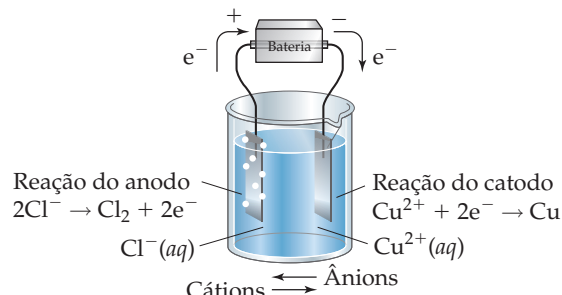
(b) $\Delta H° = -106{,}7$ kJ, $\Delta S° = -142{,}2$ J/K, $\Delta G° = -64{,}0$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -64{,}3$ kJ

(c) $\Delta H° = -508{,}3$ kJ, $\Delta S° = -178$ J/K, $\Delta G° = -465{,}8$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -455{,}1$ kJ. A discrepância nos valores de $\Delta G°$ deve-se às incertezas experimentais nos dados termodinâmicos tabela-

dos. (d) $\Delta H^o = -165{,}9$ kJ, $\Delta S^o = 1{,}4$ J/K, $\Delta G^o = 166{,}2$ kJ, $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -166{,}3$ kJ **19.45** (a) $\Delta G^o = -140{,}0$ kJ, espontânea (b) $\Delta G^o = +104{,}70$ kJ, não espontânea (c) $\Delta G^o = +146$ kJ, não espontânea (d) $\Delta G^o = -156{,}7$ kJ, espontânea **19.47** (a) $C_6H_{12}(l) + 12O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 12H_2O(l)$ (b) Uma vez que ΔS^o é negativo, ΔG^o é menos negativo do que ΔH^o. **19.49** (a) A reação direta é espontânea a baixas temperaturas, mas não espontânea a altas temperaturas. (b) A reação é não espontânea no sentido direto a todas as temperaturas, mas torna-se espontânea a temperaturas mais altas. (d) A reação torna-se espontânea no sentido direto a temperaturas muito altas. **19.51** $\Delta S > +76{,}7$ J/K **19.53** (a) $T = 330$ K (b) espontânea **19.55** (a) $\Delta H^o = 155{,}7$ kJ, $\Delta S^o = 171{,}4$ J/K. Desde que o ΔS^o é positivo, ΔG^o torna-se mais negativo com o aumento da temperatura. (b) $\Delta G^o = 19$ kJ. A reação é não espontânea sob condições padrão a 800 K. (c) $\Delta G^o = -15{,}7$ kJ. A reação é espontânea sob condições padrão a 1.000 K. **19.57** (a) $T_e = 79$ °C (b) com base no manual de química *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edição, $T_e = 80{,}1$ °C. Os valores são impressionantemente próximos; a pequena diferença deve-se ao desvio do comportamento ideal pelo $C_6H_6(g)$ e à incerteza na medida experimental do ponto de ebulição e dos dados termodinâmicos. **19.59** $C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$ (b) $-1.299{,}5$ kJ de calor produzido por mol de C_2H_2 queimado (c) $w_{máx} = -1.235{,}1$ kJ/mol de C_2H_2 **19.61** (a) ΔG torna-se mais negativo. (b) ΔG torna-se mais positivo. (c) ΔG torna-se mais positivo. **19.63** (a) $\Delta G^o = -5{,}40$ kJ (b) $\Delta G = 0{,}30$ kJ **19.65** (a) $\Delta G^o = -16{,}77$ kJ, $K_p = 870$ (b) $\Delta G^o = 8{,}0$ kJ, $K_p = 0{,}04$ (c) $\Delta G^o = -497{,}9$ kJ, $K_p = 2 \times 10^{87}$ **19.67** $\Delta H^o = 269{,}3$ kJ, $\Delta S^o = 0{,}1719$ kJ/K (a) $P_{CO_2} = 6{,}0 \times 10^{-39}$ atm (b) $P_{CO_2} = 1{,}6 \times 10^{-4}$ atm **19.69** (a) $HNO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + NO_2^-(aq)$ (b) $\Delta G^o = 19{,}1$ kJ (c) $G = 0$ no equilíbrio (d) $\Delta G = -2{,}72$ kJ **19.73** (a) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (b) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ (c) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (d) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (e) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ **19.77** O propileno terá maior S^o a 25 °C. No propileno, existe uma rotação livre ao redor da ligação simples C—C; essa maior liberdade de rotação leva a maior entropia absoluta. **19.81** (a) $\Delta G^o = -33{,}32$ kJ, $\Delta G = -47{,}98$ kJ (b) $\Delta G^o = -1.336{,}8$ kJ, $\Delta G = -1.324{,}2$ kJ (c) $\Delta G^o = -159{,}4$ kJ, $\Delta G = -152{,}1$ kJ **19.83** (a) $K_{eq} = 4 \times 10^{15}$ (b) Um aumento na temperatura diminuirá a fração em quantidade de matéria de CH_3COOH no equilíbrio. Temperaturas elevadas devem ser usadas para aumentar a velocidade de reação. (c) $K_{eq} = 1$ a 836 K ou 563 °C. **19.86** $\Delta G^o = -2.878{,}8$ KJ, 94,4 mol ATP/mol de glicose **19.89** (a) $q_{rev} = nRT \ln(V_2/V_1)$ (b) $\Delta S = 8{,}4$ J/K (c) Quando um gás se expande, existem mais arranjos possíveis para as partículas e a entropia aumenta. O sinal positivo para ΔS no item (b) é coerente com essa previsão. (d) $\Delta S = -1{,}5 \times 10^2$ J/K **19.93** (a) A polimerização do etileno reduz o número de partículas no sistema, logo espera-se que ΔS_{pol} seja negativo. (b) Se a reação for espontânea e a entropia do sistema diminuir, a entalpia de polimerização deve ser exotérmica. (c) $\Delta H_{pol} = 1{,}36 \times 10^{-19}$ J por monômero de C_2H_4 (d) Em termos de estrutura, um polímero de condensação impõe mais ordem ao(s) monômero(s) do que um polímero de adição. Mas, a polimerização de condensação não leva a uma redução no número de partículas no sistema, sendo ΔS_{pol} menos negativo do que para a polimerização por adição. **19.96** (a) $\ddot{S}=C=\ddot{S}$ A ordem de ligação C—S é aproximadamente 2. (b) Os domínios de $2e^-$ em torno de C, arranjo linear, estrutura molecular linear (c) $CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g)$ (d) $\Delta H^o = -1.077{,}0$ kJ; $\Delta G^o = -1.060{,}5$ kJ. A reação é exotérmica ($-\Delta H^o$) e espontânea ($-\Delta G^o$) a 298 K. (e) $\Delta S_{vap} = 86{,}6$ J/K. ΔS_{vap} é sempre positivo porque a fase gasosa ocupa maior volume e tem mais liberdade de movimento, bem como maior entropia absoluta do que o líquido. (f) $T_e = 320$ K = 47 °C. CS_2 é um líquido a 298 K, 1 atm. **19.99** (a) $K_{eq} = 8 \times 10^{15}$ (b) Em princípio o processo é plausível. Entretanto, o uso de $H_2S(g)$ produz severo perigo de segurança. (c) $P_{SO_2} = 5 \times 10^{-7}$ atm (d) O processo será menos eficiente a temperaturas elevadas.

Capítulo 20

20.1 (a) A *oxidação* é a perda de elétrons. (b) Os elétrons aparecem no lado dos produtos (lado direito) (c) O *oxidante* é o reagente que é reduzido. **20.3** (a) I, + 5 para 0; C, +2 para + 4 (b) Hg, +2 para 0; N, –2 para 0 (c) N, +5 para +2; S, –2 para 0 (d) Cl, +4 para +3; O, –1 para 0 **20.5** (a) $TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$ (b) $Mg(l)$ é o redutor; $TiCl_4$ é o oxidante. **20.7** (a) $Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^-$, oxidação (b) $TiO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Ti^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$, redução (c) $ClO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 3H_2O(l)$, redução (d) $4OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^-$, oxidação (e) $SO_3^{2-}(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + 2e^-$, oxidação **20.9** (a) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + I^-(aq) + 8H^+(aq) \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + IO_3^-(aq) + 4H_2O(l)$; agente oxidante, $Cr_2O_7^{2-}$; agente redutor, I^- (b) $4MnO_4^-(aq) + 5CH_3OH(aq) + 12H^+(aq) \longrightarrow 4Mn^{2+}(aq) + 5\,HCO_2H\,(aq) + 11H_2O(l)$; agente oxidante, MnO_4^-, agente redutor, CH_3OH (c) $I_2(s) + 5OCl^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2IO_3^-(aq) + 5Cl^-(aq) + 2H^+(aq)$; agente oxidante, OCl^-; agente redutor, I_2 (d) $As_2O_3(s) + 2NO_3^-(aq) + 2H_2O(l) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_3AsO_4(aq) + N_2O_3(aq)$; agente oxidante, NO_3^-; agente redutor, As_2O_3 (e) $2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$; agente oxidante, MnO_4^-; agente redutor, Br^- (f) $Pb(OH)_4^{2-}(aq) + ClO^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq) + 2OH^-(aq) + H_2O(l)$; agente oxidante, ClO^-; agente redutor, $Pb(OH)_4^{2-}$ **20.11** (a) A reação $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ está ocorrendo em ambas as figuras. Na Figura 20.3 os reagentes estão em contato, enquanto na Figura 20.4 a semi-reação de oxidação e a semi-reação de redução estão ocorrendo em compartimentos separados. Na Figura 20.3 o fluxo de elétrons não pode ser isolado nem utilizado; na Figura 20.4 a corrente elétrica está isolada e flui através do voltímetro. (b) Os cátions Na^+ são puxados para o compartimento de catodo para manter o balanço de cargas à medida que os íons Cu^{2+} são removidos. **20.13** (a) $Ag^+(aq) + 1e^- \longrightarrow Ag(s)$; $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ (b) $Fe(s)$ é o anodo, $Ag(s)$ é o catodo. (c) $Fe(s)$ é negativo; $Ag(s)$ é positivo. (d) Os elétrons fluem do eletrodo de Fe (–) no sentido do eletrodo de Ag (+). (e) Os cátions migram no sentido do catodo de $Ag(s)$; os ânions migram no sentido do anodo de $Fe(s)$. **20.15** A *força eletromotriz*, fem, é a diferença de energia potencial entre um elétron no anodo e um elétron no catodo de uma célula voltaica. (b) Um *volt* é a diferença de energia potencial necessária para fornecer 1 J de energia para uma carga de 1 coulomb. (c) A *célula voltaica*, E_{cel}, é a fem de uma célula eletroquímica. **20.17** (a) $2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ (b) Um eletrodo *padrão* de hidrogênio, EPH, tem componentes que estão nas condições padrão, 1 mol/L de $H^+(aq)$ e $H_2(g)$ a 1 atm. (c) A lâmina de platina em um EPH funciona como um transportador de elétrons inerte e uma superfície de reação sólida. **20.19** (a) Um *potencial padrão de redução* é o potencial relativo de uma semi-reação de redução medida nas condições padrão. (b) $E^o_{red} = 0$ (c) A redução de $Ag^+(aq)$ em $Ag(s)$ é muito mais favorável em termos de energia. **20.21** (a) $Cr^{2+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + e^-$; $Tl^{3+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Tl^+(aq)$ (b) $E^o_{red} = 0.78$ V

(c)

20.23 (a) $E^{\circ} = 0{,}823$ V (b) $E^{\circ} = 1{,}89$ V (c) $E^{\circ} = 1{,}211$ V (d) $E^{\circ} = -1{,}21$ V **20.25** (a) $3Ag^{+}(aq) + Cr(s) \longrightarrow 3Ag(s) + Cr^{3+}(aq)$, $E^{\circ} = 1{,}54$ V (b) As duas combinações têm valores de E° praticamente iguais: $2Ag^{+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$, $E^{\circ} = 0{,}462$ V; $3Ni^{2+}(aq) + 2Cr(s) \longrightarrow 3Ni(s) + 2Cr^{3+}(aq)$, $E^{\circ} = 0{,}46$ V **20.27** (a) $MnO_4^{-}(aq) + 8H^{+}(aq) + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$, $E^{\circ}_{red} =$ 1,51 V (b) A semi-reação no item (a) (c) $Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^{-}$ (d) $5Sn_2^{+}(aq) + 2MnO_4^{-}(aq) + 16H^{+}(aq) \longrightarrow 5Sn^{4+}(aq)$ $2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$ (e) $E^{\circ} = 1{,}36$ V **20.29** (a) Anodo, Sn(*s*); catodo, Cu(*s*). (b) O eletrodo de cobre ganha massa à medida que Cu for galvanizado, e o eletrodo de estanho perde massa à medida que Sn for oxidado. (c) $Cu^{2+}(aq) + Sn(s) \longrightarrow Cu(s) + Sn^{2+}(aq)$. (d) $E^{\circ} = 0{,}473$ V. **20.31** (a) Negativo (d) direita **20.33** (a) $Cl_2(g)$ (b) $Ni^{2+}(aq)$ (c) $BrO_3^{-}(aq)$ (d) $O_3(g)$ **20.35** (a) $Cl_2(aq)$, oxidante forte (b) $MnO_4^{-}(aq)$, ácido, oxidante forte (c) Ba(*s*), redutor forte (d) Zn(*s*), redutor **20.37** (a) $Cu^{2+}(aq) < O_2(g) < Cr_2O_7^{2-}(aq) < Cl_2(g) < H_2O_2(aq)$ (b) $H_2O_2(aq) < I^{-}(aq) < Sn^{2+}(aq) < Zn(s) < Al(s)$ **20.39** Al e $H_2C_2O_4$ **20.41** (a) Quanto mais positiva a fem de uma reação, mais espontânea a reação. (b) As reações (a), (b) e (c) no Exercício 20.23 são espontâneas. (c) 20.23 (a) $\Delta G^{\circ} = -103$ kJ; 20.23 (b) $\Delta G^{\circ} = -365$ kJ; 20.23 (c) $\Delta G^{\circ} = -96{,}5$ kJ; 20.23 (d) $\Delta G^{\circ} = 730$ kJ
20.43 (a) $2Fe^{2+}(aq) + S_2O_6^{2-}(aq) + 4H^{+}(aq) \longrightarrow$
$2Fe^{3+}(aq) + 2H_2SO_3(aq)$; $2Fe^{2+}(aq) + N_2O(aq) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow$
$2Fe^{3+}(aq) + N_2(g) + H_2O(l)$; $Fe^{2+}(aq) + VO_2^{+}(aq) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow$
$Fe^{3+}(aq) + VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$ (b) $E^{\circ} = -0{,}17$ V, $\Delta G^{\circ} = 33$ kJ;
$E^{\circ} = -2{,}54$ V; $\Delta G^{\circ} = 4{,}90 \times 10^{2}$ kJ; $E^{\circ} = 0{,}23$ V, $\Delta G^{\circ} = -22$ kJ **20.45** (a) A *equação de Nernst* é aplicável quando os componentes de uma célula eletroquímica estão nas condições não padrão. (b) $Q = 1$ (c) Q diminui e E aumenta **20.47** (a) E diminui (b) E diminui (c) E diminui (d) não afeta **20.49** (a) $E^{\circ} = 0{,}48$ V (b) $E =$ 0,53 V (c) $E = 0{,}46$ V **20.51** (a) $E^{\circ} = 0{,}46$ V (b) $E = 0{,}42$ V **20.53** (a) O compartimento com $[Zn^{2+}] = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol/L é o anodo. (b) $E^{\circ} = 0$ (c) $E = 0{,}0799$ V (d) No compartimento do anodo $[Zn^{2+}]$ aumenta; no compartimento do catodo $[Zn^{2+}]$ diminui **20.55** $E^{\circ} = 0{,}763$ V, pH = 1,6 **20.57** (a) $E^{\circ} = 0{,}16$ V, $K =$ $2{,}54 \times 10^{5} = 3 \times 10^{5}$ (b) $E^{\circ} = 0{,}277$, $K_{eq} = 2{,}3 \times 10^{9}$ (c) $E^{\circ} = 0{,}44$ V, $K_{eq} = 10^{74}$ **20.59** (a) $K_{eq} = 9{,}8 \times 10^{2}$ (b) $K_{eq} = 9{,}5 \times 10^{5}$ (c) $K_{eq} =$ $9{,}3 \times 10^{8}$ **20.61** (a) Uma *pilha* é uma fonte de energia eletroquímica fechada composta de uma ou mais células voltaicas. (b) Uma pilha *primária* não é recarregável, enquanto uma pilha *secundária* pode ser recarregada. (c) Não. Nenhuma célula voltaica única é capaz de produzir 7,5 V. Três células voltaicas de 2,5 V conectadas em série produziriam a voltagem desejada. **20.63** 441 g de PbO_2 **20.65** (a) O anodo (b) $E^{\circ} = 3{,}50$ V (c) A fem da bateria, 3,5 V, é exatamente o potencial da célula no item (b). **20.67** (a) A fem da célula terá valor menor. (b) As baterias de NiMH usam uma liga como $ZrNi_2$ como o material do anodo. Isso elimina os problemas de uso e de descarte associados a Cd, um metal pesado tóxico. **20.69** (a) anodo: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^{-}$; catodo: $O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O(l)$ (b) $2Fe^{2+}(aq) + 3H_2O(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O(s) + 6H^{+}(aq) + 2e^{-}$; $O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O(l)$
20.71 (a) Zn^{2+} tem um potencial de redução mais negativo do que o de Fe^{2+}. Se tanto e Zn quanto Fe forem expostos a O_2, Zn será oxidado e Fe não será; Zn age como um anodo de sacrifício. (b) Zn protege Fe tornando-o o catodo no processo eletroquímico; isso é chamado de *proteção catódica*. **20.73** (a) A *eletrólise* é um processo eletroquímico dirigido por uma fonte de energia externa. (b) Por definição, as reações de eletrólise são não espontâneas. (c) $2Cl^{-}(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^{-}$ **20.75** (a) Os produtos são diferentes porque na eletrólise aquosa a água é reduzida em preferência a Mg^{2+}. (b) $MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$; $2Cl^{-}(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + OH^{-}(aq)$ (c) Mg^{2+} é reduzido, $E^{\circ} = -3{,}73$ V; a H_2O é reduzida, $E^{\circ} = -2{,}19$ V **20.77** Cl^{-} é oxidado em preferência à água porque a produção de Cl_2 é cineticamente favorecida.

20.79 (a) 120 g de Cr(*s*) (b) 2,51 A **20.81** (a) 10,5 L de $Cl_2(g)$ (b) 0,940 mol de NaOH **20.83** $w_{máx} = -110$ kJ **20.85** (a) $4{,}0 \times 10^{5}$ g de Li (b) 0,24 kWh/mol de Li **20.87** (a) $3MnO_4^{2-}(aq) + 4H^{+}(aq) \longrightarrow 2MnO_4^{-}(aq) + MnO_2(s) + 2H_2O(l)$ (b) $3H_2SO_3(aq) \longrightarrow S(s) + 2HSO_4^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + H_2O(l)$ (c) $Cl_2(aq) + 2OH^{-}(aq) \longrightarrow Cl^{-}(aq) + ClO^{-}(aq) + H_2O(l)$ **20.90** (a) $2Rh^{3+}(aq) + 3Cd(s) \longrightarrow 2Rh(s) + 3Cd^{2+}(aq)$ (b) Cd(*s*) é o anodo, e Rh(*s*) é o catodo. (c) $E^{\circ}_{red} = 0{,}80$ V (d) $\Delta G^{\circ} = -695$ kJ **20.93** (a) $E^{\circ} = 1{,}08$ V (b) $[Ni^{2+}]$ aumenta à medida que a célula funciona. (c) $[Ag^{+}] = 0{,}474 = 0{,}5$ mol/L **20.95** $E^{\circ} = 0{,}368$ V, $K_{eq} = 1{,}6 \times 10^{6}$ **20.97** (a) Na descarga, $Cd(s) + 2NiO(OH)(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2Ni(OH)_2(s)$. Na recarga, ocorre a reação inversa. (b) $E^{\circ} = 1{,}25$ V (c) 1,25 V é o potencial padrão da célula, E°. As concentrações dos reagentes e produtos dentro da bateria são ajustadas de tal forma que a potência produzida pela célula seja maior do que E°. **20.100** A água (umidade) fornece um meio para o transporte de íon que completa a célula voltaica e facilita a corrosão. A corrosão ocorre mais rapidamente em solução ácida porque O_2 tem potencial de redução mais positivo na presença de $H^{+}(aq)$. SO_2 e seus produtos de oxidação dissolvem-se em água para produzir soluções ácidas, que encorajam a corrosão. As reações anódicas e catódicas para a corrosão de Ni são $Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^{-}$, $E^{\circ}_{red} = -0{,}28$ V; $O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O(l)$, $E^{\circ}_{red} = 1{,}23$ V. NiO(*s*), formado pela oxidação pelo ar seco de Ni, funciona como um revestimento para proteger contra corrosão futura. Entretanto, NiO dissolve-se em soluções ácidas, que expõem Ni(*s*) à corrosão úmida adicional. $NiO(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + H_2O(l)$ **20.103** O índio está no estado de oxidação +2 no haleto fundido. **20.107** O sinal de E é negativo; logo, a reação não é espontânea nesse tampão. **20.110** (a) $E^{\circ} = 0{,}028$ V (b) anodo: $Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + 1e^{-}$; catodo: $Ag^{+}(aq) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$ (c) $\Delta S^{\circ} = 148{,}5$ J. Como ΔS° é positivo, ΔG° se tornará mais negativo e E° se tor-

nará mais positivo à medida que a temperatura aumenta. **20.113** $K_{ps} = 1 \times 10^{-12}$ **20.116** $[Sn^{2+}] = 0{,}530$ mol/L, $[H^+] =$ 0,140 mol/L, $[SO_4^{2-}]$ permanece inalterada.

Capítulo 21

21.1 (a) 25 prótons, 30 nêutrons (b) 80 prótons, 121 nêutrons (c) 19 prótons, 20 nêutrons **21.3** (a) ${}^{1}_{1}p$ (b) ${}^{0}_{1}e$ (c) ${}^{0}_{1}\beta$
21.5 (a) ${}^{214}_{83}Bi \longrightarrow {}^{214}_{84}Po + {}^{0}_{-1}e$
(b) ${}^{195}_{79}Au + {}^{0}_{-1}e$ (elétron do orbital) $\longrightarrow {}^{195}_{78}Pt$
(c) ${}^{38}_{19}K \longrightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{0}_{1}e$ (d) ${}^{242}_{94}Pu \longrightarrow {}^{236}_{92}U + {}^{4}_{2}He$
21.7 (a) ${}^{211}_{82}Pb \longrightarrow {}^{211}_{83}Bi + {}^{0}_{-1}\beta$ (b) ${}^{50}_{25}Mn \longrightarrow {}^{50}_{24}Cr + {}^{0}_{1}e$
(c) ${}^{179}_{74}W + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{179}_{73}Ta$ (d) ${}^{230}_{90}Th \longrightarrow {}^{226}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$
21.9 7 emissões alfa, 7 emissões beta **21.11** (a) Emissão de pósitrônio (para números atômicos baixos, a emissão de pósitrônio é mais comum do que a captura de elétron) (b) emissão beta (c) emissão beta (d) emissão beta **21.13** (a) Não (baixa razão nêutron/próton, poderia ser um emissor de positrônio ou sofrer captura de elétron de orbital) (b) não (número atômico alto, emissor alfa) (c) não (alta razão nêutron/próton, poderia ser um emissor de positrônio ou sofrer captura de elétron de orbital). **21.15** (a) Estável: ${}^{39}_{19}K$, 20 nêutrons é um número mágico (b) estável ${}^{209}_{83}Bi$, 126 nêutrons é um número mágico (c) estável: ${}^{25}_{12}Mg$, ${}^{24}_{10}Ne$ tem uma razão nêutron/próton muito maior. **21.17** (a) ${}^{4}_{2}He$ (c) ${}^{40}_{20}Ca$ (e) ${}^{126}_{82}Pb$ **21.19** Radioativos: ${}^{14}_{8}O$, ${}^{115}_{52}Te$ – baixa razão nêutron/próton; ${}^{208}_{84}Po$ – número atômico ≥ 84 **21.21** Os prótons e as partículas alfa são carregados positivamente e devem mover-se muito rápido para vencer as forças eletrostáticas que iriam repeli-los do núcleo-alvo. Os nêutrons são eletricamente neutros e não são repelidos pelo núcleo. **21.23** (a) ${}^{32}_{16}S + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{32}_{15}P$
(b) ${}^{7}_{4}Be + {}^{0}_{-1}e$ (elétron do orbital) $\longrightarrow {}^{7}_{3}Li$
(c) ${}^{187}_{75}Re \longrightarrow {}^{187}_{76}Os + {}^{0}_{-1}e$ (d) ${}^{98}_{42}Mo + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{99}_{43}Tc$
(e) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{135}_{54}Xe + {}^{99}_{38}Sr + 2{}^{1}_{0}n$
21.25 (a) ${}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U + {}^{0}_{0}\gamma$
(b) ${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{11}_{6}C + {}^{4}_{2}He$ (c) ${}^{18}_{8}O + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{19}_{9}F + {}^{0}_{-1}e$
21.27 As variações de energia envolvidas nas reações químicas são muito pequenas para permitir-nos alterar as propriedades nucleares via processos químicos. Os núcleos que são formados em uma reação nuclear continuarão a emitir radioatividade independentemente de quaisquer variações químicas que realizemos. **21.29** 24,0 mg de trítio permanece depois de 12,3 anos, 3,0 mg após 49,2 anos **21.31** $k = 0{,}0307$ ano^{-1}, $t_{1/2} = 22{,}6$ anos **21.33** $k = 0{,}0249$ dias^{-1}, $t = 53{,}9$ dias **21.35** (a) $4{,}1 \times 10^{-12}$ g de ${}^{226}Ra$ decaem em 1,0 min, $1{,}1 \times 10^{10}$ partículas alfa emitidas (b) 4,9 mCi **21.37** $k =$ $1{,}21 \times 10^{-4}$ ano^{-1}, $t = 2{,}20 \times 10^{3}$ ano **21.39** $k = 1{,}5 \times 10^{-10}$ ano^{-1}; a rocha original com 66,2 mg de ${}^{238}U$ e tem $1{,}8 \times 10^{9}$ anos. **21.41** $\Delta m = 4{,}378 \times 10^{-9}$ g **21.43** $\Delta m = 0{,}200287\ u$, $\Delta E = 2{,}98912 \times 10^{-11}$ J/núcleo de ${}^{23}Na$ necessários, $1{,}80009 \times 10^{13}$ J/mol de ${}^{23}Na$ **21.45** (a) defeito de massa = 0,098940 u, energia de coesão/núcleon = $1{,}2305 \times 10^{-12}$ J (b) defeito de massa = 0,340423 u, energia de coesão/nucleon = $1{,}37312 \times 10^{-12}$ J (c) defeito de massa = 1,234249 u, energia de coesão/núcleon = $1{,}344536 \times 10^{-12}$ J **21.47** (a) $1{,}71 \times 10^{5}$ kg/d (b) $2{,}1 \times 10^{8}$ g de ${}^{235}U$ **21.49** (a) ${}^{59}Co$; ele tem a mais alta energia de coesão por núcleon, e a energia de coesão dá origem ao defeito de massa. **21.51** ${}^{59}Fe$ é incorporado ao componente de dieta e fornecido como alimento aos coelhos. As amostras de sangue são removidas dos animais, os glóbulos vermelhos separados e a radioatividade da amostra é medida. Se o ferro nos compostos da dieta foi incorporado à hemoglobina, as amostras de células do sangue devem mostrar emissão beta. As amostras podem ser retiradas em vários momentos para determinar a velocidade de ingestão de ferro, a velocidade de perda de ferro pelo sangue, e assim por diante. **21.53** (a) Os *tubos de controle* controlam o fluxo de nêutrons de tal forma que exista bastante nêutrons para sustentar a reação em cadeia mas nem tantos que aqueçam o cerne. (b) Um *moderador* diminui a velocidade dos nêutrons de tal forma que eles sejam mais facilmente capturados pelo núcleo sofrendo fissão. **21.55** (a) $4{}^{1}_{0}n$ (b) ${}^{94}_{36}Kr$
21.57 É necessária uma temperatura extremamente alta para superar as repulsões de cargas eletrostáticas entre os núcleos, de forma que eles possam se encontrar para reagir. **21.59** OH é um radical livre; ele pode reagir com quase todas as partículas (átomos, moléculas, íons) para adquirir um elétron e tornar-se OH^-. Isso freqüentemente começa uma cadeia rompedora de reações, cada uma produzindo um radical livre diferente. O íon hidróxido, OH^-, por outro lado, atrairá os cátions ou lado positivo de uma molécula polar. As reações ácido–base de OH^- geralmente são muito menos rompedoras para o organismo do que a cadeia de reações redox iniciadas pelo radical $\cdot OH$. **21.61** (a) $3{,}2 \times 10^{8}$ desintegrações/s, $3{,}2 \times 10^{8}$ Bq (b) $1{,}5 \times 10^{2}$ mrad, $1{,}5 \times 10^{-3}$ gy, (c) $1{,}5 \times 10^{3}$ mrem, $1{,}5 \times 10^{-2}$ Sv **21.63** ${}^{210}_{82}Pb$ **21.65** Os radionuclídeos mais massivos terão as maiores razões nêutron/próton, portanto, eles irão decair por um processo que diminua essa razão, emissão beta. Os nuclídeos menos massivos decairão através de um processo que aumente a razão nêutron/próton, emissão de positrônio ou captura de elétron do orbital. **21.68** $1{,}3 \times 10^{6}$ partículas alfa/s; $3{,}5 \times 10^{-5}$ Ci **21.70** $3{,}7 \times 10^{4}$ desintegrações/s; $4{,}8 \times 10^{13}$ núcleos de ${}^{90}Sr$ ou $7{,}2 \times 10^{-9}$ g de ${}^{90}Sr$ **21.73** Se não existe diminuição da quantidade de iodo absorvida pelo vegetal, a atividade calculada após 32 dias é 11,1 contagens/min. A atividade observada, 12 contagens/min, é na realidade mais alta do que isso; podemos supor que os vegetais não absorvam iodo. **21.75** ${}^{7}Be$, $8{,}612 \times 10^{-13}$ J/núcleon; ${}^{9}Be$, $1{,}035 \times 10^{-12}$ J/núcleon; ${}^{10}Be$: $1{,}042 \times 10^{-12}$ J/núcleon. As energias de coesão/núcleon para ${}^{9}Be$ e para ${}^{10}Be$ são muito similares; a energia para o ${}^{10}Be$ é ligeiramente mais alta. **21.77** 2×10^{5} g de U/ano **21.79** $7{,}55 \times 10^{19}$ núcleos de ${}^{36}Cl$, $k = 7{,}3 \times 10^{-14}$ s^{-1}, $5{,}5 \times 10^{6}$ desintegrações/s **21.81** (a) $1{,}4 \times 10^{17}$ partículas alfa (b) $P_{He} = 0{,}28$ torr

Capítulo 22

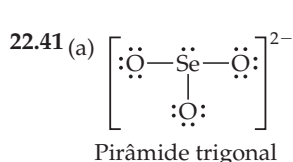
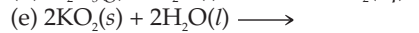
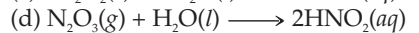
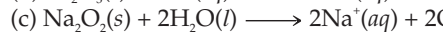
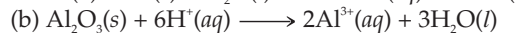
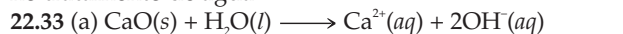
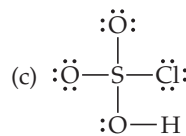
22.1 Metais: (b) Sr, (c) Ce, (e) Rh; não-metais: (d) Se, (f) Kr; metalóide: (a) Sb **22.3** (a) Cl (b) K (c) K na fase gasosa (energia de ionização mais baixa), Li em solução aquosa (valor de E° mais positivo) (d) Ne; Ne e Ar são difíceis de comparar porque não formam compostos e seus raios não são medidos da mesma maneira que para outros elementos. **22.5** (a) N é um átomo central muito pequeno para encaixar 5 átomos de flúor, e ele não tem orbitais d disponíveis que possam ajudar a acomodar mais de 8 elétrons. (b) Si não forma ligações π facilmente, que são necessárias para satisfazer a regra do octeto para ambos os átomos na molécula. (c) As tem eletronegatividade mais baixa do que N; isto é, ele doa elétrons mais facilmente para um receptor e é mais facilmente oxidado. **22.7**
(a) $LiN_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow HN_3(aq) + LiOH(aq)$
(b) $2C_3H_7OH(l) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 8H_2O(l)$
(c) $NiO(s) + C(s) \longrightarrow CO_2(g) + Ni(s)$ ou

$2NiO(s) + C(s) \longrightarrow CO_2(g) + 2Ni(s)$
(d) $AlP(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow PH_3(g) + Al(OH)_3(s)$
(e) $Na_2S(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow H_2S(g) + 2NaCl(aq)$
22.9 (a) ${}^1_1H$, prótio; ${}^2_1H$, deutério; ${}^3_1H$, trítio (b) em ordem decrescente de abundância natural: prótio > deutério > trítio **22.11** Como outros elementos do grupo 1A, o hidrogênio tem apenas um elétron de valência. Como outros elementos do grupo 7A, o hidrogênio precisa de apenas um elétron para completar seu nível de valência.
22.13 (a) $Mg(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$
(b) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1.000\ °C} CO(g) + H_2(g)$
(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{1.100\ °C} CO(g) + 3H_2(g)$
22.15 (a) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$
(b) $Fe(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g) + SO_4^{2-}(aq)$
(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$ (d) $Na(l) + H_2(g) \longrightarrow 2NaH(s)$
(e) $PbO(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} Pb(s) + H_2O(g)$
22.17 (a) Molecular (b) iônico (c) metálico **22.19** O xenônio tem energia de ionização mais baixa do que o argônio; porque os elétrons de valência não são tão fortemente atraídos pelo núcleo, são mais facilmente promovidos para um estado no qual o átomo pode formar ligações com o flúor. Xe é também maior e pode acomodar mais facilmente um octeto de elétrons expandido. **22.21** (a) BrO_3^-, +5 (b) HI, –1 (c) BrF_3, Br, +3; F, –1 (d) NaOCl, +1 (e) $HClO_4$, +7 (f) XeF_4, + 4 **22.23** (a) Cloreto de potássio (b) iodeto de cálcio (c) cloreto de alumínio (d) ácido bromídrico (e) ácido paraperiódico (f) tetrafluoreto de xenônio **22.25** (a) As forças atrativas intermoleculares de Van der Waals aumentam com o aumento do número de elétrons nos átomos. (b) F_2 reage com a água. $F_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HF(g) + O_2(g)$, isto é, o flúor também é um agente oxidante forte para existir em água. (c) HF tem ligações de hidrogênio extensas. (d) A força oxidante está relacionada à eletronegatividade. A força oxidante e à eletronegatividade diminuem na ordem dada. **22.27** (a) $Br_2(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow BrO^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l)$ (b) $Cl_2(g) + 3I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq) + 2Cl^-(aq)$ **22.29** (a) Quadrático plano (b) pirâmide trigonal (c) octaédrico ao redor do iodo central (d) linear **22.31** (a) Como um agente oxidante na fabricação do aço; para clarear polpa e papel; em maçaricos de oxiacetileno; na medicina para ajudar na respiração (b) síntese de medicamentos, lubrificantes e outros compostos orgânicos onde as ligações C=C são quebradas; no tratamento de água
22.33 (a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$
(b) $Al_2O_3(s) + 6H^+(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$
(c) $Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2O_2(aq)$
(d) $N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_2(aq)$
(e) $2KO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow$
$2K^+(aq) + 2OH^-(aq) + O_2(g) + H_2O_2(aq)$
(f) $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ **22.35** (a) Neutro (b) ácido (c) básico (d) anfótero **22.37** (a) SeO_3, +6 (b) $Na_2S_2O_3$, +2 (c) SF_4, +4 (d) H_2S, –2 (e) H_2SO_3, +4
22.39 (a) $2Fe^{3+}(aq) + H_2S(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + S(s) + 2H^+(aq)$
(b) $Br_2(l) + H_2S(aq) \longrightarrow 2Br^-(aq) + S(s) + 2H^+(aq)$
(c) $2MnO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 5H_2S(aq) \longrightarrow$
$2Mn^{2+}(aq) + 5S(s) + 8H_2O(l)$
(d) $2NO_3^-(aq) + H_2S(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow$
$2NO_2(aq) + S(s) + 2H_2O(l)$

22.41 (a) $[:\ddot{O}—\ddot{Se}(—\ddot{O}:)—\ddot{O}:]^{2-}$

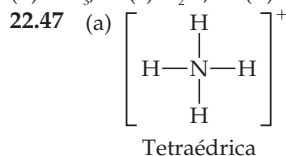
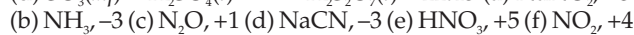
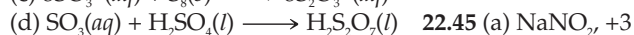
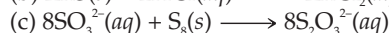
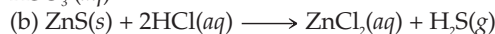
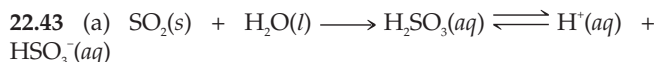
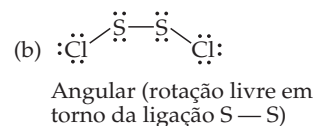
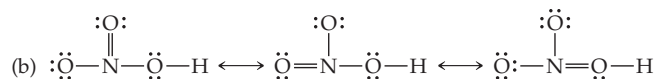
Pirâmide trigonal

(b) $:\ddot{Cl}—\ddot{S}—\ddot{S}—\ddot{Cl}:$

Angular (rotação livre em torno da ligação S — S)

(c) $:\ddot{O}—S(=\ddot{O}:)(—\ddot{O}—H)—\ddot{Cl}:$

Tetraédrica (em torno de S)

22.43 (a) $SO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HSO_3^-(aq)$
(b) $ZnS(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2S(g)$
(c) $8SO_3^{2-}(aq) + S_8(s) \longrightarrow 8S_2O_3^{2-}(aq)$
(d) $SO_3(aq) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$ **22.45** (a) $NaNO_2$, +3 (b) NH_3, –3 (c) N_2O, +1 (d) NaCN, –3 (e) HNO_3, +5 (f) NO_2, +4
22.47 (a) $[H—N(—H)(—H)—H]^+$

Tetraédrica

(b) $:\ddot{O}—N(=\ddot{O}:)—\ddot{O}—H \longleftrightarrow \ddot{O}=N(—\ddot{O}:)—\ddot{O}—H \longleftrightarrow \ddot{O}:—N(—\ddot{O}:)=O—H$

A geometria em torno do nitrogênio é trigonal plana, mas não é necessário que o átomo de hidrogênio localize-se nesse plano. A terceira forma de ressonância tem contribuição muito menor para a estrutura do que as duas primeiras.

(c) $:\ddot{N}=N=\ddot{O}: \longleftrightarrow :N\equiv N—\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{N}—N\equiv O:$

A molécula é linear. De novo, a terceira forma de ressonância tem contribuição menor para a estrutura por causa das altas cargas formais envolvidas.

(d) $\ddot{O}=\dot{N}—\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}—\dot{N}=\ddot{O}:$

A molécula é angular (não linear).
2.49 (a) $Mg_3N_2(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 3Mg(OH)_2(s) + 2NH_3(aq)$
(b) $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$
(c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$
(d) $NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$
(e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$
22.51 (a) $2NO_3^-(aq) + 12H^+(aq) \longrightarrow N_2(g) + 8H^+(aq) + 6e^-$, $E^o_{red} = +1{,}25$ V (b) $2NH_4^+(aq) \longrightarrow N_2(g) + 8H^+(aq) + 6e^-$, $E^o_{red} = 0{,}27$ V **22.53** (a) H_3PO_4, +5 (b) H_3AsO_3, +3 (c) Sb_2S_3, +3 (d) $Ca(H_2PO_4)_2$, +5 (e) K_3P, –3 **22.55** (a) O fósforo é um átomo maior do que o nitrogênio, e P tem orbitais *3d* energeticamente disponíveis, que participam na ligação, mas o nitrogênio não tem. (b) Apenas um dos três hidrogênios em H_3PO_2 está ligado ao oxigênio. Os outros dois estão ligados diretamente ao fósforo e não são facilmente ionizáveis. (c) PH_3 é uma base mais fraca do que H_2O, logo qualquer tentativa de adicionar H^+ a PH_3 na presença de H_2O provoca a protonação de H_2O. (d) Por causa dos ângulos de ligação extremamente tencionados nas moléculas de P_4, o fósforo branco é altamente reativo. **22.57** (a) $2Ca_3(PO_4)_2(s) + 6SiO_2(s) + 10C(s) \longrightarrow P_4(g) + 6CaSiO_3(l) + 10CO_2(g)$

(b) $3H_2O(l) + PCl_3(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3H^+(aq) + 3Cl^-(aq)$
(c) $6Cl_2(g) + P_4(s) \longrightarrow 4PCl_3(l)$ **22.59** (a) HCN (b) SiC (c) $CaCO_3$ (d) CaC_2

22.61 (a) $[:C\equiv N:]^-$ (b) $:C\equiv O:$ (c) $[:C\equiv C:]^{2-}$

(d) $S=C=S$ (e) $O=C=O$ (f) $[\,C(=O)(O^-)_2\,]^{2-}$

uma das três estruturas de ressonância equivalentes

22.63 (a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g)$
(b) $BaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + C_2H_2(g)$
(c) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$
(d) $2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(g)$
(e) $NaCN(s) + H^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + HCN(g)$
22.65 (a) $2CH_4(g) + 2NH_3(g) + 3O_2(g) \xrightarrow[\text{cat}]{800\ °C} 2HCN(g) + 6H_2O(g)$
(b) $NaHCO_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + Na^+(aq)$
(c) $2BaCO_3(s) + O_2(g) + 2SO_2(g) \longrightarrow 2BaSO_4(s) + 2CO_2(g)$
22.67 (a) H_3BO_3, +3 (b) $SiBr_4$, +4 (c) $PbCl_2$, +2 ou $PbCl_4$, +4 (d) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, +3 (e) B_2O_3, +3 **22.69** (a) Carbono (b) chumbo (c) silício **22.71** (a) SiO_4^{4-} (b) SiO_3^{2-} (c) SiO_3^{2-} **22.73** (a) O diborano tem átomos de hidrogênio em ponte unindo dois átomos de B. A estrutura do etano tem átomos de C ligados diretamente, sem átomos em ponte. (b) B_2H_6 é uma molécula deficiente em elétrons. Os 6 pares de elétrons de valência estão todos envolvidos nas ligações sigma B—H, logo a única maneira de satisfazer a regra do octeto no B é tendo átomos de H em ponte como mostrado na Figura 22.55. (c) O termo *hídrico* indica que os átomos de H em B_2H_6 têm mais do que a quantidade normal de densidade eletrônica para um átomo de H ligado covalentemente. **22.76** (a) 88,2 g de H_2 (b) 980 L **22.79** SiH_4, CO, Mg **22.81** (a) SO_3 (b) Cl_2O_5 (c) N_2O_3 (d) CO_2 (e) P_2O_5 **22.84** (a) PO_4^{3-}, +5; NO_3^-, +5 (b) A estrutura de Lewis para NO_4^{3-} seria

$[\,N(O)_4\,]^{3-}$ (N central ligado a quatro átomos de O, cada um com três pares isolados)

A carga formal em N é +1 e em cada átomo de O é –1. Os quatro átomos eletronegativos de oxigênio retiram densidade eletrônica, deixando o nitrogênio deficiente. Como N pode formar um máximo de quatro ligações, ele não pode formar ligação π com um ou mais átomos de O para ganhar de volta densidade eletrônica, como o átomo de P em PO_4^{3-} faz. A distância curta N—O também levaria a um tetraedro compacto de átomos de O sujeito à repulsão estérica.
22.87 $GeO_2(s) + C(s) \longrightarrow Ge(l) + CO_2(g)$
$Ge(l) + 2Cl_2(g) \longrightarrow GeCl_4(l)$
$GeCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow GeO_2(s) + 4HCl(g)$
$GeO_2(s) + 2H_2(g) \longrightarrow Ge(s) + 2H_2O(l)$
22.91 P = 0,174 atm **22.93** (a) ΔH_{comb} = –285,83 kJ/mol de H_2, –890,4 kJ/mol de CH_4 (b) ΔH_{comb} = –141,79 kJ/g de H_2, –55,50 kJ/g de CH_4 (c) ΔH_{comb} = $-1{,}276 \times 10^4$ kJ/m^3 de H_2, $3{,}975 \times 10^4$ kJ/m^3 de CH_4 **22.96** $SO_2(g) + 2H_2S(s) \longrightarrow 3S(s) + H_2O$ ou $8SO_2(g) + 16H_2S(g) \longrightarrow 3S_8(s) + 16H_2O(g)$
(b) $2{,}0 \times 10^3$ mol = $5{,}01 \times 10^4$ L de $H_2S(g)$ (c) $9{,}5 \times 10^4$ g de S por tonelada de carvão queimado. **22.98** E(H—O) = 463 kJ, E(H—S) = 367 kJ, E(H—Se) = 316 kJ, E(H—Te) = 266 kJ. A energia de ligação H—X diminui regularmente na série, provavelmente devido ao aumento do tamanho do orbital de X com o qual o orbital 1*s* do hidrogênio deve se superpor. **22.101** 12 toneladas de N_2O_4

Capítulo 23

23.1 Ferro: hematita, Fe_2O_3; magnetita, Fe_3O_4. Alumínio: bauxita, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Nos minérios, o ferro está presente como íon 3+ ou tanto como íons 2+ quanto íons 3+ como na magnetita. O alumínio está sempre presente no estado de oxidação +3. **23.3** Um minério consiste em uma pequena quantidade de material que queremos (calcopirita, $CuFeS_2$) e uma grande quantidade de outros lixos (ganga).
23.5 (a) $2PbS(s) + 3O_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2PbO(s) + 2CO_2(g)$
(b) $PbCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + CO_2(g)$
(c) $WO_3(s) + 3H_2(g) \xrightarrow{\Delta} W(s) + 3H_2O(g)$
(d) $ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(l) + CO_2(g)$
23.7 (a) $SO_3(g)$ (b) $CO(g)$ fornece um ambiente redutor para transformar Pb^{2+} em Pb.
(c) $PbSO_4(s) \longrightarrow PbO(s) + SO_3(g)$; $PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(s) + CO_2(g)$
23.9 $FeO(s) + H_2(g) \longrightarrow Fe(s) + H_2O(g)$;
$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$;
$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(g)$;
$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$ **23.11** (a) O ar funciona principalmente para oxidar o coque a CO; essa reação exotérmica também fornece calor para o forno: $2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$, ΔH = –221 kJ. (b) O calcário, $CaCO_3$, é a fonte de óxido básico para a formação da escória: $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$; $CaO(l) + SiO_2(l) \longrightarrow CaSiO_3(l)$. (c) O coque é o combustível para o alto-forno e a fonte de CO, o principal agente redutor no forno. $2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$; $4CO(g) + Fe_3O_4(s) \longrightarrow 4CO_2(g) + 3Fe(l)$ (d) A água age como fonte de hidrogênio e como meio de controlar a temperatura. $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$, ΔH = +131 kJ **23.13** (a) O processo de Bayer é necessário para separar os sólidos que contêm ferro da bauxita antes da eletrorredução. (b) Uma vez que ele é anfótero, Al^{3+} reage com excesso de OH^- para formar o íon complexo $Al(OH)_4^-$, enquanto os sólidos de Fe^{3+} não podem reagir. Isso permite a separação dos sólidos indesejáveis de ferro pela filtração. **23.15** Para purificar eletroquimicamente o cobalto bruto, usa-se uma célula de eletrólise na qual o metal bruto é o anodo, uma fina folha de cobalto puro é o catodo e o eletrólito é uma solução aquosa de um sal de cobalto solúvel como $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. A redução da água não ocorre por causa de efeitos cinéticos. Reação do anodo:
$Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^-$; reação do catodo:
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$. **23.17** O sódio é metálico; cada átomo está ligado a muitos outros. Quando a rede metálica é distorcida, muitas ligações permanecem intactas. Em NaCl as forças iônicas são fortes, e os íons estão arranjados em redes muito regulares. As forças iônicas tendem a ser quebradas ao longo de determinados planos de clivagem no sólido, e a substância não suporta muita distorção antes de quebrar. **23.19** No modelo de mar de elétrons, os elétrons movimentam-se na rede metálica, enquanto os átomos de prata permanecem mais ou menos fixos na posição. Sob a influência

de um potencial aplicado, os elétrons estão livres para movimentar-se por toda a estrutura, dando origem à condutividade térmica e elétrica. **23.21** A variação nas densidades indica distâncias de ligação metal–metal mais curtas passando-se da esquerda para a direita na série. Parece que a extensão da ligação metal–metal aumenta na série e que todos os elétrons de valência nesses elementos estão envolvidos na ligação metálica. **23.23** De acordo com a teoria de banda, um *isolante* tem as bandas de energia que estão completamente preenchidas ou completamente vazias, com uma distância de energia grande entre as bandas cheias e vazias. Um *condutor* tem bandas de energia parcialmente preenchidas. Um *semicondutor* tem banda de energia preenchida ou parcialmente preenchida separada por uma pequena distância de energia de uma banda vazia ou quase vazia. **23.25** O estanho branco tem caráter mais metálico; ele tem uma alta condutividade e uma distância de ligação Sn—Sn mais longa (3,02 Å) do que o estanho cinza (2,81 Å) **23.27** Uma *liga* contém átomos de mais de um elemento e tem as propriedades de um metal. Em uma *liga de solução* os componentes estão aleatoriamente dispersos. Em uma *liga heterogênea* os componentes não estão uniformemente dispersos e podem ser distinguidos no nível macroscópico. Em um *composto intermetálico* os componentes interagiram para formar uma substância composta, como Cu_3As. **23.29** Átomos isolados: (b), (c) e (f); metal como um todo: (a), (d) e (e) **23.31** A *contração de lantanídeo* é o nome dado à diminuição no tamanho atômico devido ao aumento da carga nuclear efetiva à medida que caminhamos pelos lantanídeos (elementos 57 a 70) e além deles. A contração de lantanídeo afeta as propriedades relativas ao tamanho como energia de ionização, afinidade eletrônica e densidade. **23.33** (a) ScF_3 (b) CoF_3 (c) ZnF_2 **23.35** O cromo $[Ar]4s^1 3d^5$ tem 6 elétrons de valência, alguns ou todos dos quais estão envolvidos na ligação, levando a estados de oxidação múltiplos. Al, $[Ne]3s^2 3p^1$, tem apenas 3 elétrons de valência, que são todos perdidos ou compartilhados durante a ligação, produzindo exclusivamente o estado de oxidação +3. **23.37** (a) Cr^{3+}, $[Ar]3d^3$ (b) Au^{3+}, $[Xe]4f^{14}5d^8$ (c) Ru^{2+}, $[Kr]4d^6$ (d) Cu^+, $[Ar]3d^{10}$ (e) Mn^{4+}, $[Ar]3d^3$ (f) Ir^+ $[Xe]6s^1 4f^{14}5d^7$ **23.39** Ti^{2+} **23.41** Fe^{2+} é um agente redutor que é facilmente oxidado a Fe^{3+} na presença de O_2 do ar. **23.43** (a) $Fe(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$ (b) $Fe(s) + 4HNO_3(g) \longrightarrow Fe(NO_3)_3(aq) + NO(g) + 2H_2O(l)$ **23.45** Os elétrons desemparelhados em um material paramagnético faz com que ele seja fracamente atraído em um campo magnético. Um material diamagnético, onde todos os elétrons estão emparelhados, é muito fracamente repelido por um campo magnético. **23.47** $PbS(s) + O_2(g) \longrightarrow Pb(l) + SO_2(g)$. $SO_2(g)$ é um produto de ustulação de minérios de sulfeto. Em um ambiente rico em oxigênio, $SO_2(g)$ é oxidado a $SO_3(g)$, que se dissolve em $H_2O(l)$ para formar ácido sulfúrico, $H_2SO_4(aq)$. Uma fábrica de ácido sulfúrico próxima a uma usina de ustulação forneceria uma maneira para dispor do perigoso $SO_2(g)$ que também geraria lucro. **23.49** $CO(g)$: $Pb(s)$; $H_2(g)$: $Fe(s)$; $Zn(s)$: $Au(s)$ **23.52** Como tanto o selênio quanto o telúrio são não-metais, esperamos que eles sejam mais difíceis de oxidar. Tanto Se quanto Te são prováveis de se acumular como elementos livres na então chamada lama de anodo, junto com os metais nobres que não são oxidados. **23.55** (a) Os compostos intermetálicos têm estequiometria e propriedades definidas, enquanto as ligas substitucionais têm faixa de composições. Ambos são ligas de solução. (b) Uma substância paramagnética tem elétrons desemparelhados e é atraída em um campo magnético. (c) Os isolantes têm banda de valência preenchida, com uma grande diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Os semicondutores têm banda de valência preenchida mas uma diferença menor entre as bandas, de forma que alguns elétrons podem mover-se para a banda de condução. (d) Na condução metálica, os átomos metálicos estão estacionários enquanto alguns elétrons de valência atuam como transportadores de cargas. Na condução eletrolítica os íons móveis transportam carga através do líquido. **23.57** E^o se tornará mais negativo à medida que a estabilidade (o valor de K_f) do complexo aumentar. **23.60** Em um sólido ferromagnético os spins de todos os elétrons desemparelhados estão paralelos. À medida que a temperatura do sólido aumenta, a energia cinética aumentada dos átomos supera a força que alinha os spins dos elétrons. As substâncias tornam-se paramagnéticas; ela ainda tem elétrons desemparelhados, mas seus spins não estão mais alinhados. **22.63** (a) $2NiS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2NiO(s) + 2SO_2(g)$
(b) $2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$;
$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$;
$NiO(s) + CO(g) \longrightarrow Ni(s) + CO_2(g)$;
$NiO(s) + H_2(g) \longrightarrow Ni(s) + H_2O(g)$
(c) $Ni(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow NiCl_2(aq) + H_2(g)$
(d) $NiCl_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2NaCl(aq)$
(e) $Ni(OH)_2(s) \longrightarrow NiO(s) + H_2O(g)$
23.65 $2{,}63 \times 10^6$ kg ou $2{,}90 \times 10^3$ toneladas **23.68** $7{,}3 \times 10^2$ g de $Ni^{2+}(aq)$ **23.70** Nas condições do conversor, H^+ necessário para a oxidação de Fe no ar não está presente. (b) Os produtos dessas reações são $CO_2(g)$, $SO_2(g)$, $P_2O_5(l)$, SiO_2 e $M_xO_y(l)$. CO_2 e SO_2 escapam como gases. $P_2O_5(l)$ reage com $CaO(l)$ para formar $Ca_3(PO_4)_2(l)$, que é removido com a camada de escória básica. SiO_2 e os óxidos metálicos podem combinar-se para formar outros silicatos; todos são removidos com a camada de escória básica. **23.73** (a) O potencial padrão de redução para $H_2O(l)$ é muito maior do que o de $Mg^{2+}(aq)$ (– 0,83 V *versus* –2,37 V). Em soluções aquosas $H_2O(l)$ seria preferencialmente reduzida e nenhum $Mg(s)$ seria obtido. (b) $1{,}0 \times 10^3$ kg de Mg **23.76** (a) $K_{eq} = 6 \times 10^{-9}$ (b) O equilíbrio constante é muito menor que um; o processo não é prático. (c) $K_{eq} = 2 \times 10^{11}$. Uma vez que $K_{eq} >> 1$ para esse processo, ele é potencialmente útil. Entretanto, a ordem de grandeza de K_{eq} não nos diz nada sobre a velocidade da reação. Poderia ser necessário calor, um catalisador ou ambos poderiam ser úteis.

Capítulo 24

24.1 (a) Um *complexo metálico* consiste um íon metálico ligado a um número de moléculas ou íons vizinhos. O número de ligações formado pelo íon metálico central é o *número de coordenação*. As moléculas ou íons circundantes são os *ligantes*. (b) Os íons metálicos, por virtude de suas cargas positivas e orbitais *d, s* e *p*, agem como receptores de par de elétrons ou ácidos de Lewis. Os ligantes, que têm no mínimo um par de elétrons não compartilhados, agem como doadores de par de elétrons ou ácidos de Lewis. **24.3** (a) +2 (b) 6 (c) 2 mols de $AgBr(s)$ precipitará por mol de complexo. **24.5** (a) Número de coordenação = 4, número de oxidação = +2 (b) 5, +4 (c) 6, +3 (d) 5, +2 (e) 6, +3 (f) 4, +2 **24.7** (a) $4Cl^-$ (b) $4Cl^-$, $1O^{2-}$ (c) 4N, $2Cl^-$ (d) 5C (e) 6O (f) 4N **24.9** (a) Um ligante monodentado liga-se a um metal por um átomo, um ligante bidentado liga-se por meio de dois átomos. (b) Três ligantes bidentados preenchem a esfera de coordenação de um complexo hexacoordenado. (c) Um ligante tridentado tem no mínimo três átomos com pares de elétrons não compartilhados na orientação correta para se ligar simultaneamente a um ou mais íons metálicos.

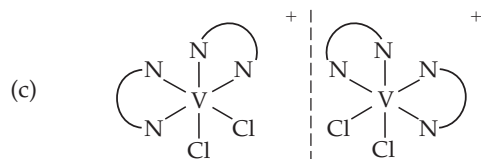
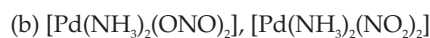
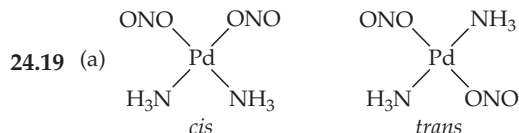
24.11 (a) A *orto*-fenantrolina, *o*-phen, é bidentada (b) o oxalato, $C_2O_4^{2-}$, é bidentado (c) a etilenodiaminatetracetato, EDTA, é hexadentada (d) a etilenodiamina, en, é bidentada **24.13** (b) O aumento na entropia, $+\Delta S$, associado à substituição de dois ou mais ligantes monodentados por um ligante quelante geralmente dá origem ao *efeito quelato*. As reações químicas com $+\Delta S$ tendem a ser espontâneas, têm ΔG negativo e valores positivos grandes de K_{eq}. **24.15** (a) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ (b) $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ (c) $[Pt(en)_2Cl_2]Br_2$ (d) $K[V(H_2O)_2Br_4]$ (e) $[Zn(en)_2][HgI_4]$ **24.17** (a) Cloreto de tetramindiclororódio(III) (b) hexaclorotitanato(IV) de potássio (c) tetracloroxomolibdênio(VI) (d) brometo de tetraqua(oxalato) platina(IV)

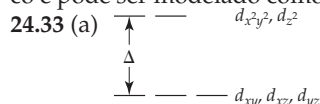
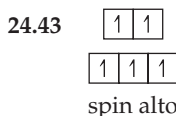
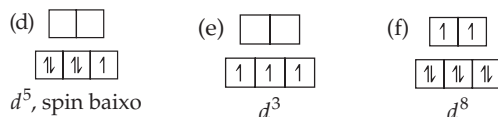
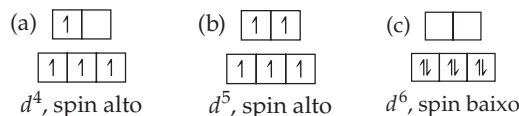
24.19 (a)

ONO, ONO / Pd / H_3N, NH_3 — *cis*

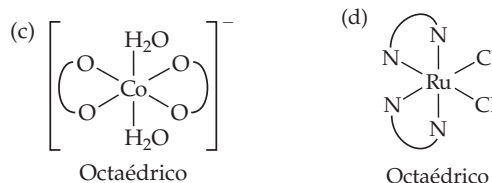
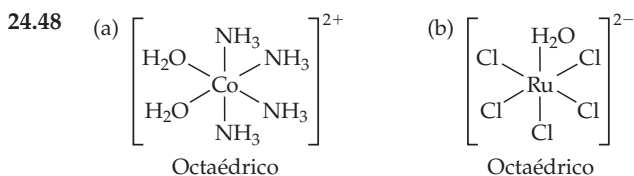
ONO, NH_3 / Pd / H_3N, ONO — *trans*

(b) $[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$, $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$

(c)

(d) $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$, $[Co(NH_3)_4BrCl]Br$ **24.21** Sim. Nenhum isômero estrutural ou estereoisômero é possível para um complexo tetraédrico do tipo MA_2B_2. O complexo deve ser quadrático plano com isômeros geométricos *cis* e *trans*. **24.23** No isômero *trans* o ângulo de ligação Cl—Co—NH_3 é 180º; no isômero *cis* esse ângulo de ligação é 90 ºC. O isômero *cis* é quiral. **24.25** (a) Um isômero (b) Isômeros *trans* e *cis* com ângulos Cl—Ir—Cl de 180º e 90º, respectivamente (c) isômeros *trans* e *cis* com ângulos Cl—Fe—Cl de 180º e 90º, respectivamente. O isômero *cis* é oticamente ativo. **24.27** (a) A luz visível tem comprimentos de onda entre 400 e 700 nm. (b) As cores *complementares* são opostas entre si na paleta de cores de artista. (c) Um complexo metálico colorido absorve a luz visível de sua cor complementar. **24.29** De azul para violeta-azulado **24.31** A maioria das atrações entre um íon metálico e um ligante é eletrostática. Se a interação é íon–íon ou íon–dipolo, o ligante é fortemente atraído para o centro metálico e pode ser modelado como uma carga pontual negativa.

24.33 (a) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} — Δ — d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

(b) A ordem de grandeza de Δ e a energia da transição *d–d* para um complexo d^1 são iguais. (c) A série espectroquímica é uma seqüência de ligantes de acordo com suas habilidades em aumentar a diferença de energia Δ. **24.35** A cor amarela deve-se à absorção de luz em torno de 400 a 430 nm, a cor azul absorve em torno de 620 nm. O comprimento de onda mais curto corresponde a uma transição eletrônica de mais alta energia e um valor maior de Δ. O cianeto é um ligante de campo forte, e espera-se que seus complexos tenham maiores valores de Δ do que os complexos com a água. **24.37** (a) Ru^{3+}, d^5 (b) Cu^{2+}, d^9 (c) Co^{37}, d^6 (d) Mo^{5+}, d^1 (e) Re^{3+}, d^4 **24.39** (a) $[Ar]4s^23d^5$, $[Ar]3d^4$, 2 elétrons desemparelhados (b) $[Kr]5s^14d^7$, $[Kr]4d^5$, 1 elétron desemparelhado (c) $[Kr]5s^14d^8$, $[Kr]4d^6$, 0 elétron desemparelhado **24.41** Todos os complexos neste exercício são octaédricos hexacoordenados.

24.43 spin alto

24.45 (a) $[Ni(en)_2Cl_2]$ (b) $K_2[Ni(CN)_4]$ (c) $[CoF_6]^{3-}$, spin alto; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, spin baixo (d) tiocianato, SCN^- ou NCS^- (e) $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ (f) $[Co(en)_3]Cl_3$

24.48 (a) Octaédrico (b) Octaédrico (c) Octaédrico (d) Octaédrico

24.51 (a) Em um complexo quadrático plano, se um par de ligantes está em *trans*, os dois sítios de coordenação restantes também estão em *trans* entre si. O ligante bidentado etilenodiamina é muito pequeno para ocupar dois sítios de coordenação em *trans*, logo não se conhece o isômero *trans* de $[Pt(en)Cl_2]$. (b) A exigência estérica mínima para um ligante bidentado *trans* é uma cadeia de comprimento médio entre os dois átomos coordenantes que irão ocupar as posições *trans*. Um ligante polidentado como o EDTA é muito mais provável de ocupar as posições *trans* porque ele tranca o íon metálico no lugar com sítios de coordenação múltiplos e protege o íon metálico de ligantes competidores presentes em solução.
24.54 (a) $AgCl(s) + 2NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$ (b) $[Cr(en)_2Cl_2]Cl_2]Cl(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow [Cr(en)_2(H_2O)_2]^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq)$; $3Ag^+(aq) + 3Cl^-(aq) \longrightarrow 3AgCl(s)$ (c) $Zn(NO_3)_2(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2NaNO_3(aq)$; $Zn(OH)_2(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + 2Na^+(aq)$ (d) $Co^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow [CoCl_4]^{2-}(aq)$ **24.57** (a) Sapato esquerdo (b) hélice de madeira (c) um taco de golfe normal **24.60** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, amarelo; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, rosa; $[CoCl_4]^{2-}$, azul **24.63** (a) $[FeF_6]^{4-}$. F^- é um ligante de campo fraco que impõe menor Δ e λ mais longo para o íon complexo. (b) $[V(H_2O)_6]^{2+}$. V^{2+} tem carga mais baixa, logo a interação com o ligante produzirá um campo mais fraco, menor Δ e um comprimento de onda absorvido mais longo. (c) $[CoCl_4]^{2-}$. Cl^- é um ligante de campo fraco que impõe menor Δ e λ mais longo para o íon complexo.

24.66

(a) $[Fe(CO)_2(CN)_4]^{2-}$ (Fe ligado a dois grupos CO, em posições opostas, e a quatro grupos CN)

(b) o dicarboniltetracianoferrato(II) de sódio (c) +2, 6 elétrons *d* (d) Esperamos que o complexo seja de spin baixo. O cianeto (e o carbonil) são altos na série espectroquímica, o que significa que o complexo terá grande desdobramento Δ, característico de complexos de spin baixo. **24.71** (a) Co está no mesmo estado de oxidação +3 em ambos os complexos. (b) Os íons que formam precipitado com $AgNO_3(aq)$ e $BaCl_2(aq)$ estão fora da esfera de coordenação. O composto A violeta-escuro forma um precipitado com $BaCl_2(aq)$ mas não forma com $AgNO_3(aq)$, de forma que ele tem SO_4^{2-} fora da esfera de coordenação e Br^- coordenado, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$. O composto B violeta avermelhado forma um precipitado com $AgNO_3(aq)$ mas não forma com $BaCl_2(aq)$, logo ele tem Br^- fora da esfera de coordenação e SO_4^{2-} coordenado, $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$. (c) Os compostos A e B são isômeros de esfera de coordenação. (d) Os compostos A e B são ambos eletrólitos fortes. **24.74** $K_4[Mn(ox)_2Br_2]$ **24.76** 47,3 mg de Mg^{2+}/L, 53,4 mg de Ca^{2+}/L

Capítulo 25

25.1 Os átomos de carbono tanto com 2 quanto com 3 átomos de hidrogênio têm arranjos tetraédricos, ângulos de ligação de 109° e hibridização sp^3. O átomo de carbono com um hidrogênio tem arranjo trigonal plano, ângulos de ligação de 120° e hibridização sp^2. **25.3** Carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo. O oxigênio e o nitrogênio são mais eletronegativos do que o carbono; o enxofre tem a mesma eletronegatividade que o carbono. **25.5** (a) Um *hidrocarboneto de cadeia linear* tem todos os átomos de carbono conectados em cadeia contínua. Um *hidrocarboneto de cadeia ramificada* tem ramificação; no mínimo um átomo de carbono está ligado a três ou mais átomos de carbono. (b) Um *alcano* é uma molécula completa composta de carbono e hidrogênio na qual todas as ligações são ligações σ. Um *grupo alquil* é um substituinte formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano. **25.7** (a) C_5H_{12} (b) C_5H_{10} (c) C_5H_{10} (d) C_5H_8; saturado: (a), (b); insaturado: (c), (d) **25.9** C_nH_{2n-2}

25.11

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
1-penteno

$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$
2-penteno

$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_3$
3-metil-1-buteno

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$
2-metil-1-buteno

$CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$
2-metil-2-buteno

25.13 (c) e (d) são a mesma molécula. **25.15** (a) 109° (b) 120° (c) 180° **25.17** (a) 2-metilexano (b) 4-etil-2,4-dimetilnonano

(c) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

(d) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_2CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$

(e) Ciclo-hexano com um grupo CH_3 (estrutura com todos os H: anel de seis C, com um C ligado a H e CH_3); anel de sete membros: CH, CH(CH_3), CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2

25.19 2,3-dimetileptano (b) *cis*-6-metil-3-octeno (c) *para*-dibromobenzeno (d) 4,4-dimetil-1-hexino (e) metilciclobutano **25.21** O isomerismo geométrico nos alcenos é o resultado da rotação restrita em torno da ligação dupla. Nos alcanos os sítios de ligação são intercambiáveis pela rotação livre em torno das ligações simples. Nos alcinos existe apenas um sítio de ligação adicional em um carbono ligado triplamente, logo não resulta em isomerismo.

25.23 (a) Não

(b) $(H)(ClH_2C)C{=}C(Cl)(CH_3)$ e $(ClH_2C)(H)C{=}C(Cl)(CH_3)$

(c) não (d) não **25.25** 65 **25.27** (a) Uma reação de adição é a adição de algum reagente a dois átomos que formam uma ligação múltipla. Em uma reação de substituição um átomo ou grupo de átomos substitui outro átomo. Os alcenos normalmente sofrem adição, enquanto os hidrocarbonetos aromáticos geralmente sofrem substituição.

(b) $CH_3{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3{-}CBr(CH_3){-}CBr(CH_3){-}CH_3$

(c) $C_6H_4Cl_2$ (1,4-diclorobenzeno) $+ Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3}$ $C_6H_3Cl_3$ (1,2,4-triclorobenzeno) $+ HCl$

25.29 (a) Os ângulos C—C—C de 60° no anel ciclopropano provoca a tensão que fornece a força diretora para as reações que resultam na abertura do anel. Não existe tensão comparável nos anéis de cinco e seis membros.

(b) $C_2H_4(g) + HBr(g) \longrightarrow CH_3CH_2Br(l)$;

$C_6H_6(l) + CH_3CH_2Br(l) \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3(l) + HBr(g)$

25.31 O intermediário é um carbocátion. Um dos átomos de C anteriormente envolvido na ligação π está agora ligado a um segundo átomo de H do haleto de hidrogênio. O outro átomo de C anteriormente envolvido na ligação π carrega uma carga positiva e forma apenas três ligações sigma, duas a átomos adjacentes de C e uma a H. **25.33** ΔH_{comb}/mol de CH_2 para o ciclopropano = 693,3 kJ, para o ciclopentano = 663,4 kJ. O ΔH_{comb}/grupo CH_2 para o ciclopropano é maior porque C_3H_6 contém um anel tencionado. Quando a combustão ocorre, a

tensão liberada e energia estocada são liberadas. **25.35** (a) ketone (b) ácido carboxílico (c) álcool (d) éster (e) amido (f) amina

25.37 (a) Propionaldeído (ou propanal):

$$H{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$$

(b) Éter dimetílico:

$$H{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}H$$

25.39 (a) Ácido metanóico (b) ácido butanóico (c) ácido 3-metilpentanóico

25.41 (a) $CH_3CH_2O{-}C({=}O){-}C_6H_5$

Benzoato de etila

(b) $CH_3N(H){-}C({=}O)CH_3$
N-metiletanoamida ou
N-metilacetamida

(c) $C_6H_5{-}O{-}C({=}O)CH_3$
fenilacetato

25.43

(a) $CH_3CH_2C({=}O){-}O{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow [CH_3CH_2CO_2]^- + Na^+ + CH_3OH$

(b) $CH_3C({=}O){-}O{-}C_6H_5 + NaOH \longrightarrow [CH_3CO_2]^- + Na^+ + C_6H_5OH$

25.45 (a) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ (b) $HOCH_2CH_2OH$

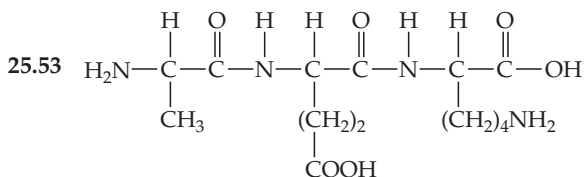
(c) $H{-}C({=}O){-}OCH_3$ (d) $CH_3CH_2C({=}O)CH_2CH_3$

(e) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

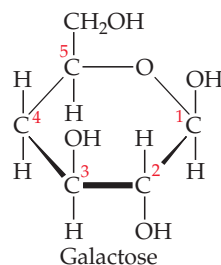
25.47 (a) $H{-}CH_2{-}CH_2{-}C^*H(CH_3){-}C^*(Br)(Cl){-}CH_2{-}H$ * átomos de C quirais

(b) $H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C^*(Cl)(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}H$ * átomos de C quirais

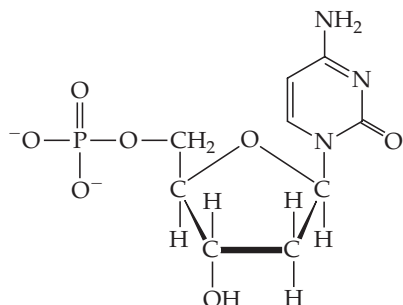
Sim, a molécula tem isômeros óticos. O átomo de carbono quiral está ligado aos grupos cloro, metil, etil e propil. **25.49** (a) Um aminoácido α contém função NH_2 no carbono adjacente à função ácido carboxílico. (b) Na formação da proteína, os aminoácidos sofrem reação de condensação entre um grupo amino de uma molécula e o grupo ácido carboxílico de outra para formar a ligação de amida. **25.51** Dois peptídeos são possíveis: $H_2NCH_2CONHCH(CH(CH_3)_2)COOH$ (glicilvalina) e $H_2NCH(CH(CH_3)_2CONHCH_2COOH$ (valilglicina).

25.53 $H_2N{-}CH(CH_3){-}C({=}O){-}NH{-}CH((CH_2)_2COOH){-}C({=}O){-}NH{-}CH((CH_2)_4NH_2){-}C({=}O){-}OH$

(b) Oito: Ser—Ser—Ser; Ser—Ser—Phe; Ser—Phe—Ser; Phe—Ser—Ser; Ser—Phe—Phe; Phe—Ser—Phe; Phe—Phe—Ser; Phe—Phe—Phe **25.55** A *estrutura primária* de uma proteína refere-se à seqüência de aminoácidos na cadeia. A *estrutura secundária* é a configuração (helicoidal, dobrada, aberta) de uma cadeia protéica. A *estrutura terciária* é a forma como um todo da proteína determinada pela maneira que os segmentos se dobram juntos **25.57** (a) Os carboidratos, ou açúcares, são polidroxialdeídos ou cetonas compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Eles são derivados basicamente dos vegetais e são a principal fonte de alimentos para os animais. (b) Um monossacarídio é uma molécula de açúcar simples que não pode ser decomposta em moléculas de açúcar menores por hidrólise. (c) Um dissacarídio é um carboidrato composto de duas unidades de açúcar simples. A hidrólise quebra o dissacarídio em dois monossacarídios. **22.59** (a) Na forma linear da galactose, o carbono aldeídico é C1. Os átomos de carbono 2, 3, 4 e 5 são quirais porque cada um deles carrega quatro grupos diferentes. (b) Tanto a forma β (mostrada aqui) quanto a forma α (o OH no carbono 1 está no mesmo lado do anel que OH no carbono 2) são possíveis.

[Estrutura em anel: CH_2OH em C5; C5—O—C1; C1: OH, H; C2: H, OH; C3: OH, H; C4: H, H]

Galactose

25.61 A fórmula mínima do glicogênio é $C_6H_{10}O_5$. A forma em anel de seis membros da glicose é a unidade que forma a base do glicogênio. As unidades de glicose monoméricas são unidas por ligações α. **25.63** Um nucleotídeo consiste em um composto aromático contendo nitrogênio, um açúcar na forma de anel de furanose (cinco membros) e um grupo ácido fosfórico. A estrutura do monofosfato deoxicitidina é

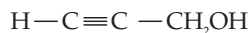
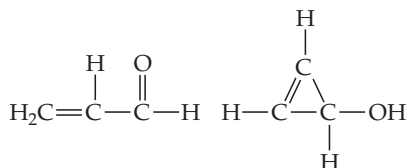
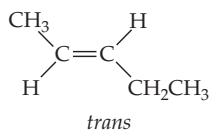
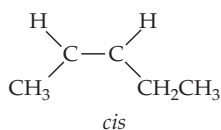
$^{-}O-P(=O)(O^{-})-O-CH_2$ (estrutura do nucleotídeo com citosina)

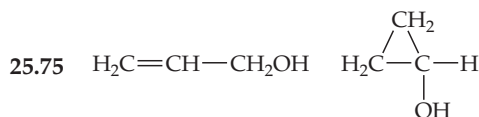
25.65 $C_4H_7O_3CH_2OH + HPO_4^{2-} \longrightarrow C_4H_7O_3CH_2-O-PO_3^{2-} + H_2O$

25.67 Na estrutura helicoidal para o DNA, as fitas dos polinucleotídeos são mantidos unidos por interações de ligação de hidrogênio entre pares específicos de bases. A adenina e a timina são um par de bases e a guanina e a citosina são outro par. Para cada adenina em uma fita, existe uma citosina na outra fita, de forma que o total de adenina se iguala ao total de timina, e o total de guanina se iguala ao total de citosina.

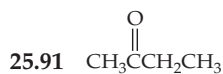
25.69

$H_2C{=}CH-C(=O)-H$ $H-C{=}C(H)-C(H)-OH$ (ciclopropeno)

$H-C{\equiv}C-CH_2OH$

25.72 $H(CH_3)C{=}C(H)CH_2CH_3$ *cis* $CH_3(H)C{=}C(H)CH_2CH_3$ *trans*

O ciclopenteno não mostra isomerismo *cis–trans* porque a existência do anel exige que as ligações C—C sejam *cis* entre si.

25.75 $H_2C{=}CH-CH_2OH$ $H_2C-C(H)(OH)$ com CH_2 (ciclopropanol)

(O grupo –OH não pode ser ligado ao átomo de carbono do alceno; essas moléculas são chamadas 'alcooóis vinílicos' e são instáveis.) **25.80** A diferença entre um hidrogênio alcoólico e um hidrogênio de ácido carboxílico localiza-se no carbono ao qual –OH está ligado. Em um ácido carboxílico o oxigênio carbonílico eletronegativo retira densidade eletrônica da ligação O — H, tornando a ligação mais polar e H mais ionizável. Em um álcool nenhum átomo eletronegativo está ligado ao carbono que contém o grupo –OH, e H está firmemente ligado a O. **25.83** (a) Nenhum (b) O carbono contendo –OH secundário tem quatro grupos diferentes ligados a ele, sendo assim quiral. (c) Tanto o carbono que contém o grupo – NH_2 quanto o carbono contendo o grupo CH_3 são quirais. **25.85** Glu – Cys – Gly é a única estrutura possível. **25.87** A glicose é uma aldoexose, e a frutose é uma cetoexose. **25.89** O etanol contém ligações –O—H, que formam ligações de hidrogênio intermoleculares fortes, enquanto o éter dimetílico sofre apenas forças dipolo–dipolo e forças de dispersão fracas. A molécula polar CH_2F_2 sofre forças dipolo–dipolo e forças de dispersão, enquanto a molécula apolar CF_4 sofre apenas forças de dispersão.

25.91 $CH_3C(=O)CH_2CH_3$

25.93 $\Delta G = -36$ kJ

25.97 $[AMPOH^-]/[AMPO^{2-}] = 0,65$